N° d'ordre
743 bis

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Yves ROCHER

1re THÈSE

Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux des terres rares

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 avril 1962 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER *Président*
FRIEDEL, DE GENNES } *Examinateurs*

N° d'ordre
743 bis

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Yves ROCHER

1re THÈSE

Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux des terres rares

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 avril 1962 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER *Président*
FRIEDEL, DE GENNES } *Examinateurs*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

MM.	G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	DE BROGLIE	T	Théories physiques.
	PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
	GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
	PREVOST	T	Chimie organique.
	CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
	WYART	T	Minéralogie et Cristal.
	TEISSIER	T	Zoologie.
	MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).
	AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
	MONNIER	T	Physiologie générale.
	PIVETEAU	T	Paléontologie.
	ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
	CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
	LAFFITTE	T	Chimie générale.
	FAVARD	T	Géométrie supérieure.
	COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle	COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
MM.	CHRETIEN	T	Chimie minérale.
	DRACH	T	Zoologie.
	KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
	EPHRUSSI	T	Génétique.
	RIVIERE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
	GAUTHERET	T	Biologie vég. (P.C.B.).
	LUCAS R.	T	Recherches physiques.
	THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
	ARNULF	T	Optique appliquée.
	MORAND	T	Physique Enseignement.
	SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
	FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
	DANJON	T	Astronomie.
	PETIT	T	Biologie maritime.
	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
	GALLIEN	T	Embryologie.
	EICHHORN	T	Botanique.
	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle	CAUCHOIS	T	Chimie physique.
MM.	THELLIER	T	Physique du Globe.
	L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay).
	GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
	PONCIN	T	Mécanique générale.
	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.
	QUELET	T	Chimie organique.
	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
	JUNG	T	Pétrographie.
	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
	WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
	AMIEL	T	Chimie générale.
	HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
	MAY	T	Zoologie (Orsay).
	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
	GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
	JOST	T	Physiologie comparée.
	FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
	BENARD	T	Chimie minérale.
	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
	ULRICH	T	Physiologie végétale.
	MARECHAL	T	Optique théorique et appliq.
	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
	CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle	LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
MM.	SALEM	T	Mathématiques générales.
	LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
	ROCH	T	Géologie.
	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
	TERMIER	T	Paléontologie stratig.
	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
	RIZET	T	Génétique (Orsay).
	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme	TONNELAT	T	Physique théorique.
MM.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
	SOUCHAY	T	Chimie générale.
	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
	BRUSSET	T	Chimie systématique.
	M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme	CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme	HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
MM.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
	BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides.
	LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme	DUBREIL	T	Mathém. (Agrégagion).
Mme	LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
MM.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
	COTTE	T	Physique électricité.
	DUBOIS J.-E.	T	Chimie organique.
	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
	OLMER	T	Energétique générale.
	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
	BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
	BROSSEL	T	Physique atomique.
	BUSER	T	Physiologie comparée.
	CAMUS	T	Physiologie vég. (B.M.P.V.).
	CASTAING	T	Physique (Orsay).
	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallog.
	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
	NOIROT	T	Evolution des Etres organ.
	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
	POSSOMPES	T	Zoologie.
	PULLMANN	T	Chimie théorique.
	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.

	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
	VILLE	T	Econométrie.
	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
	DODE	T	Chimie (Orsay).
	FREYMANN	T	Recherches physiques.
	GUINOCHET	T	Biologie vég. SPCN (Orsay).
	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle	JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
MM.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
	ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
	DENY	T	Mathématiques gén. (Orsay).
	GERMAIN	T	Mécanique théor. des Fluides.
	LUCAS G.	T	Géologie.
	ALLARD	T	Chimie physique.
	BERTHELOT	T	Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
	BRICART	T	Météorologie et physique de l'Atmosphère.
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
MM.	FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).
	M. JULIA		Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
	LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.), (Orsay).
	MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle	QUINTIN	T	Electrochimie.
MM.	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
	BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
	CHARLOT	T	Chimie analytique.
	HAISSINSKY	T	Radiochimie.
	LEMEE	T	Physiologie végétale B.M.P.V. (Orsay).
	GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
	CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.)
	JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
	MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
	MICHEL L.		Physique théorique des Hautes Energies (Orsay).
	BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
	BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
	BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme	COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
MM.	ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
	FRANC		Biologie animale (P.C.B.).
	SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
	STOLKOWSKI		Physiologie générale.
	ACHER		Chimie biologique (Orsay).
	BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
	BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
	BLAMONT	T	Géophysique, Ionosphère.
	BOURREAU		Botanique.
	CURIE D.		Physique (M.G.P.).
	DURAND-DELGA		Géologie.
	FREON	T	Chimie organique (Orsay).
	HELLER	T	Physiologie végétale.
	TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
	CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. théor. et à la Phys. nucléaire.
Mlle	FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme	CHOQUET-BRUHAT	T	Méc. analytique et Méc. céleste.
Mlle	VEIL		Physiologie générale.
MM.	LWOFF	T	Microbiologie.
	SIESTRUNCK	T	Mécan. phys. et expérim.
	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucl.
	BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).
	CABANNES	T	Mécanique générale.
	LESIEUR	T	Mathématiq. M.P.C. (Orsay).
	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
	CAIRE		Géographie physique et géologie dynamique.
	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
	CORABŒUF		Physiologie animale.
	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
	GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
	HOUILLON		Biologie animale P.C.B.
	JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
	MALGRANGE	T	Tech. math. de la Phys.
	OLIVIER		Antropologie.
	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
	BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay).
	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
	SAMUEL	T	Mathématiq. E.N.S. féminines.
	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
	THIRY	T	Mécanique céleste.

Secrétaire général ..... R. POULLAIN.

Reprinted from
PHILOSOPHICAL MAGAZINE SUPPLEMENT, Vol. 11, No. 43, p. 233, July 1962

L'Étude de la Structure Électronique des Métaux des Terres Rares†

Par YVES-ANDRÉ ROCHER
Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay, Université de Paris, France

RÉSUMÉ

In rare earth metals, one can neglect interactions between 4f shells centred on neighbouring sites. The conduction band is occupied by three sd electrons (eventually two in europium and ytterbium). These sd electrons are coupled to the f electrons through an interaction of the form

$$-\Gamma \mathbf{s}_e \cdot \sum_i \mathbf{S}_{f_i}$$

where $\mathbf{s}_e$ is the spin of a conduction electron and $\mathbf{S}_{f_i}$ the spin of the ith f electron of a given ion. It is therefore possible to consider two groups of properties:

1. The ones, related to the nature of the conduction electrons, change very little through the series: this is the case of the crystalline structure, of the atomic volume.

2. The others, such as the magnetic properties, are related to the internal shells and vary with the filling of the 4f shell. Experiment shows a correlation between those two groups of properties. De Gennes formalism, essentially valid in the hypothesis of tightly bound 4f electrons, gives a satisfactory picture of the properties of the metals in the second half of the series, but it does not give as good a picture for the first rare earth metals, especially for cerium. In the cerium free atom, the 4f, 5d, 6s states have comparable energies and one might think that, in the trivalent metal, the 4f states are broadened in energy by resonances with the extended sd states, but still do not overlap from one atom to the other. They would then occupy virtual bound states analogous to the virtual bound states described by Blandin and Friedel for the transition impurities in noble metals.

An identical situation seems to occur in ytterbium under pressure: one observes a huge increase of the electrical resistivity which goes back to low values at very high pressures. This might also be the case of the actinide metals, especially of Plutonium, in which the 5f states begin to stabilize. So we have to consider two cases:

1. The 4f electrons occupy bound states.

2. The 4f electrons occupy virtual bound states.

In the first part (§ 2), we use de Gennes formalism for 4f bound states. The energy related to magnetic interactions is computed making the assumption of a spherical Fermi surface. A correlation between the crystalline structure and the magnetic properties shows up. In the second half of the series, one can neglect the crystalline field effects and the total energy is the sum of the magnetic term and of the elastic term due to the contribution of the conduction electrons. For every state of magnetic order, the crystalline structure is well defined, corresponding to the minimum of the total energy, and conversely. It is possible to explain in this manner:

1. The b.c.c. structure of europium, which is unusual for a divalent transition metal.

2. The variation of the c/a ratio of the h.c.p. structure both through the series and with temperature.

† Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris et soutenue le 10 avril 1962 en vue d'obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur.

3. The anomalies in the thermal expansion coefficient observed below the magnetic order–disorder transitions.

4. The helix pitch of the magnetic configurations of this type.

The anomalies of the thermoelectric power observed at the transition points are related to the different dependences of the spin correlations above and below the transition temperatures. The agreement between theory and experiment is satisfactory. Some discrepancy can be attributed to the rather crude approximation of a spherical Fermi surface.

In the second part (§ 3), we deal with a situation where the 4f electrons occupy virtual bound states. These levels are very narrow, about 10^{-2} ev wide, and separated in energy by the correlations between electrons. Using Blandin's formalism we calculate the electrical and magnetic properties associated with such a situation. Calculations lead to very strong magnetic coupling; the indirect interaction between magnetic ions is antiferromagnetic for first nearest neighbours, whereas in the case of 4f bound states it is ferromagnetic. Finally, it is possible to explain the properties of cerium and ytterbium.

1. In Cerium, the two first levels overlap at the Fermi level, in such a way that the f electron be almost entirely distributed in the first level.

2. In ytterbium, under pressure, the fourteenth level comes across and above the Fermi level. The maximum resistivity is obtained for a half filling of this level.

In the third part (§ 4), we attempt to apply this model of virtual bound states to plutonium, although in this metal, the 5f shells have a larger spatial extension than the 4f orbitals in rare earths. Anomalies in several physical properties of plutonium seem to indicate a magnetic transition at about 65°K, but no anomaly shows up in the magnetic susceptibility. Using a virtual bound state model associated with a very small polarization of the 5f states, it is possible to explain all the physical properties of plutonium. This model leads to a very small magnetic moment, that cannot be detected by experiment.

CONTENTS

§ 1. Introduction.
- 1.1. Situation Expérimentale.
  - 1.1.1. Propriétés liées à la couche f.
  - 1.1.2. Propriétés liées à la bande de conductibilité.
- 1.2. Situation Théorique.

§ 2. Première Partie : Les Électrons 4f Occupent des États Liés.
- 2.1. Le Modèle de de Gennes.
- 2.2. Corrélation entre la Structure Cristalline et les Propriétés Magnétiques.
  - 2.2.1. Énergie magnétique et structure cristalline.
  - 2.2.2. Variation du rapport c/a.
  - 2.2.3. Anomalies du coefficient de dilatation thermique.
- 2.3. Pas des Hélices.
- 2.4. Pouvoir Thermoélectrique.
- 2.5. Conclusion.

§ 3. Deuxième Partie : Les Électrons 4f Occupent des États Liés Virtuels.
- 3.1. États Liés Virtuels 4f dans les Métaux des Terres Rares.
  - 3.1.1. Existence.
  - 3.1.2. Description.
- 3.2. Polarisation des Électrons de Conductibilité.
  - 3.2.1. Couplages magnétiques indirects.
  - 3.2.2. Résistivité.
- 3.3. Application à l'Ytterbium et au Cérium.
  - 3.3.1. Ytterbium.
  - 3.3.2. Cérium.
- 3.4. Conclusion.

§ 4. Troisième Partie : Extension aux Métaux Transuraniens.

4.1. Propriétés des Métaux Transuraniens.
4.2. Interprétation des Propriétés du Plutonium.
4.3. Niveaux Liés Virtuels 5f dans le Plutonium.
4.3.1. Existence.
4.3.2. Propriétés.
4.4. Conclusion.

§ 5. Conclusion Générale.

Appendice : Anomalies de Résistivité et de Pouvoir Thermoélectrique au Point de Transition Ordre–Désordre Magnétique.

---

§ 1. Introduction

La série des terres rares correspond au remplissage progressif de la couche électronique 4f. Au début de la série, les états 6s, 5d et 4f ont des énergies comparables dans l'atome libre, puis la stabilité des états 4f augmente avec le nombre d'électrons f dans la couche, de telle sorte que la formule électronique prend la forme $4f^n\,5d^1\,6s^2$. Il y a deux exceptions : l'europium et l'ytterbium qui comptent respectivement 9 et 16 électrons en dehors des couches pleines ; des effets intra-atomiques d'échange ff stabilisent une couche f mi-pleine dans l'europium et pleine dans l'ytterbium. Leur formule s'écrit alors $4f^7\,6s^2$ et $4f^{14}\,6s^2$.

L'extension spatiale des orbitales 4f est très faible et diminue comme la stabilité de la couche augmente. Pratiquement, elle est de l'ordre de 1 u.a. dès le milieu de la série, pour le gadolinium. Le moment angulaire orbital **L** et le moment de spin **S** de chaque atome sont couplés pour former le moment angulaire total **J**.

Dans l'état métallique, les niveaux 5d et 6s se mélangent pour former une bande de conductibilité contenant trois électrons. Les orbitales f centrées aux différents sites sont trop resserrées sur les noyaux pour interagir et la couche f peut être décrite comme dans l'atome libre. Chaque atome est caractérisé par le moment orbital total **J**. L'énergie de couplage spin–orbite croît avec le numéro atomique et reste toujours grande par rapport à l'énergie électrostatique qui découple les états de J différents. Les effets de champ cristallin seront donc assez faibles et se feront surtout sentir au début de la série.

C'est bien ce qu'indique la mesure du moment magnétique dans l'état métallique. Chaque atome est porteur d'un moment que l'expérience montre être très proche du moment calculé à partir de la configuration de l'atome libre, pour un ion trivalent (ou éventuellement divalent).

On peut donc schématiser la structure électronique des métaux des terres rares par le modèle simple suivant : trois électrons (éventuellement deux) occupent la bande de conductibilité à caractère sd ; les électrons f

occupent des états liés, séparés en énergie par les corrélations entre électrons. En fait, nous pouvons déjà prévoir que la situation risque de ne pas être aussi simple au début de la série où les électrons 4f, 5d, 6s ont des énergies comparables dans l'atome libre. Il résulte de cette situation que les propriétés liées à la structure des couches internes, comme les propriétés magnétiques, varient d'un élément à l'autre. Les propriétés métalliques liées aux électrons de conductibilité, comme la cohésion, la structure cristalline, la distance inter-atomique, restent pratiquement constantes d'un bout à l'autre de la série, exception faite des deux éléments divalents, l'europium et l'ytterbium. Nous allons examiner maintenant la situation expérimentale et en déduire les caractères essentiels de ces propriétés. Nous en dégagerons ensuite quelques conclusions théoriques simples.

1.1. *Situation Expérimentale*

1.1.1. *Propriétés liées aux états* f

Propriétés magnétiques. Les métaux des terres rares sont tous paramagnétiques dans un certain domaine de température. La susceptibilité suit alors une loi de Curie–Weiss en $C/T-\theta_p$, au moins lorsque la température n'est pas trop élevée. Aux plus hautes températures, des excitations de l'état J fondamental à des états J de plus haute énergie modifient un peu l'allure des phénomènes. La valeur de la constante de Curie C indique que le moment du métal est pratiquement identique à celui de l'ion trivalent (divalent pour l'europium).

La température paramagnétique θ_p est positive, très faible pour les premiers et derniers éléments de la série et passe par un maximum pour le gadolinium (300°K). Il faut citer l'exception du cérium qui présente une température paramagnétique négative et assez élevée en valeur absolue (−45°K). Nous avons rassemblé dans le tableau 1, les valeurs de θ_p pour les métaux des terres rares.

Aux basses températures, les métaux des terres rares présentent des phénomènes d'ordre magnétique. Les cas de métamagnétisme sont fréquents (Elliott 1961). Nous avons rassemblé dans le tableau 1, les différentes structures magnétiques observées aux diverses températures pour les métaux des terres rares. T_C est la température de disparition du ferromagnétisme; T_N est la température de disparition de l'antiferromagnétisme. En général, du moins pour les métaux de structure hexagonale, l'arrangement antiferromagnétique consiste en un ordre ferromagnétique dans les plans a–b avec une variation sinusoïdale le long de l'axe c. Il existe parfois une température intermédiaire T' en dessous de laquelle la variation de l'ordre le long de l'axe c reste périodique mais sans être simplement sinusoïdale.

Propriétés électriques. (*a*) La variation de la *résistivité électrique* avec la température présente le même caractère dans tous les métaux des terres rares. Dans le domaine d'ordre magnétique, la résistivité varie très

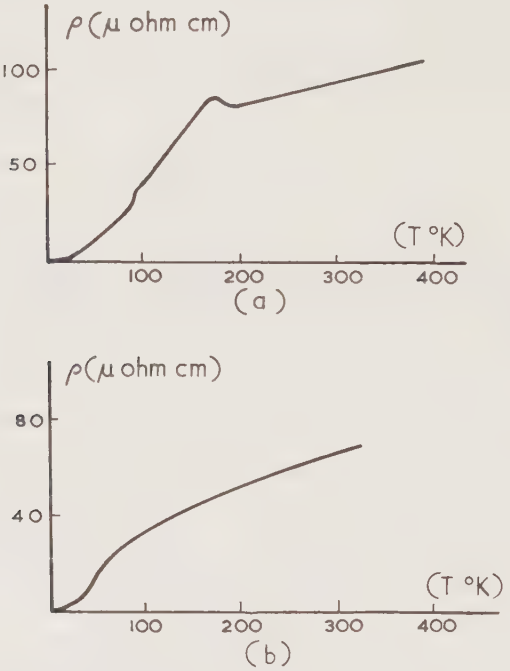
Tableau 1

	θ_p	T_N		T'		T_c	
Ce	−45	12,5	a				
Pr	4	?	(?)				
Nd	8	7,5	f (?) et a (?)				
Sm	—	15	a (?)				
Eu	108	87	h, $\mu_\perp$[100] ou s, $\alpha=50°$				
Gd	290					290	f
Tb	237	228	h, $\mu_\perp c$ (?)			220	f, $\mu_\perp c$
Dy	154	176	h, $\mu_\perp c$ $43° \rightarrow \alpha \rightarrow 35°$	140	h, $\mu_\perp c$ + 2ème harmonique $35° \rightarrow \alpha \rightarrow 26°$	85	f, $\mu_\perp c$
Ho	85	128	h, $\mu_\perp c$ $50° \rightarrow \alpha \rightarrow 36°$	35	non-s $\mu_\perp c$ $\alpha=36°$ Petit f, $\mu_\perp c$	20	f, $\mu_\perp c$
Er	45	82	s, $\mu_\parallel c$	53	s, $\mu_\parallel c$ + harmonique ou h, $\mu_\perp c$ $51° \rightarrow \alpha \rightarrow 43°$	20	h avec f, $\mu_\parallel c$ ou h, $\mu_\perp c$, $\alpha=41°$
Tm	20	52	s, $\mu_\parallel c$ (?)			20	f (?)

s = arrangement sinusoïdal. f = arrangement ferromagnétique. h = arrangement hélicoïdal. a = arrangement antiferromagnétique.
(Pour des références précises, voir en particulier Elliott (1961).)

rapidement avec la température. Dans le domaine paramagnétique, la variation est normale : dans les métaux de la deuxième moitié de la série cette variation est linéaire; dans les métaux de la première partie de la série, après un domaine de variation linéaire, on observe une courbure négative. Nous avons représenté fig. 1 (*a*), la résistivité du dysprosium en fonction de la température, et fig. 1 (*b*), la résistivité du praséodyme.

Fig. 1

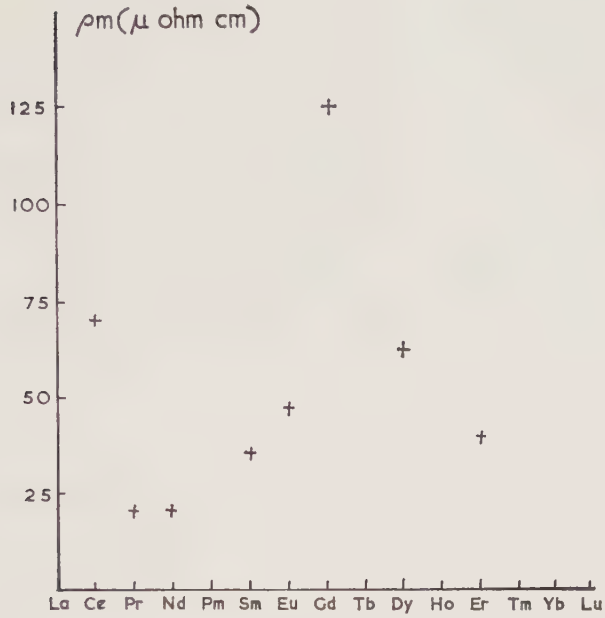


Résistivité des métaux des terres rares (corrigée pour le terme résiduel) (*a*) Dysprosium (d'après Legvold *et al.* 1953). (*b*) Praséodyme (d'après James *et al.* 1952).

Dans le domaine paramagnétique, la résistivité peut être analysée en deux termes : l'un, ρ_p, varie à peu près linéairement avec la température et est associé aux vibrations du réseau ; l'autre ρ_m est indépendant de la température et est associé aux diffusions désordonnées des électrons de conductibilité par les moments magnétiques distribués au hasard. En fait, la théorie élaborée par de Gennes et Friedel (1958) prévoit une petite dépendance en température, au-dessus du point de transition magnétique, associée aux corrélations de spin et que l'expérience confirme. La variation à courbure négative observée aux plus hautes températures est moins bien comprise.

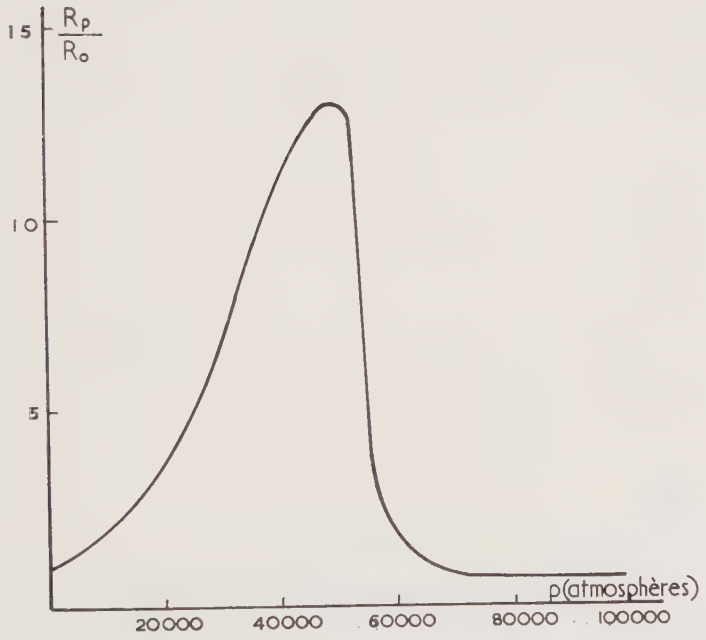
Le terme de résistivité 'magnétique' ρ_m ainsi déterminé, croît depuis des valeurs très faibles pour les premiers éléments de la série jusqu'à une

Fig. 2



Résistivité magnétique dans la série des terres rares.

Fig. 3



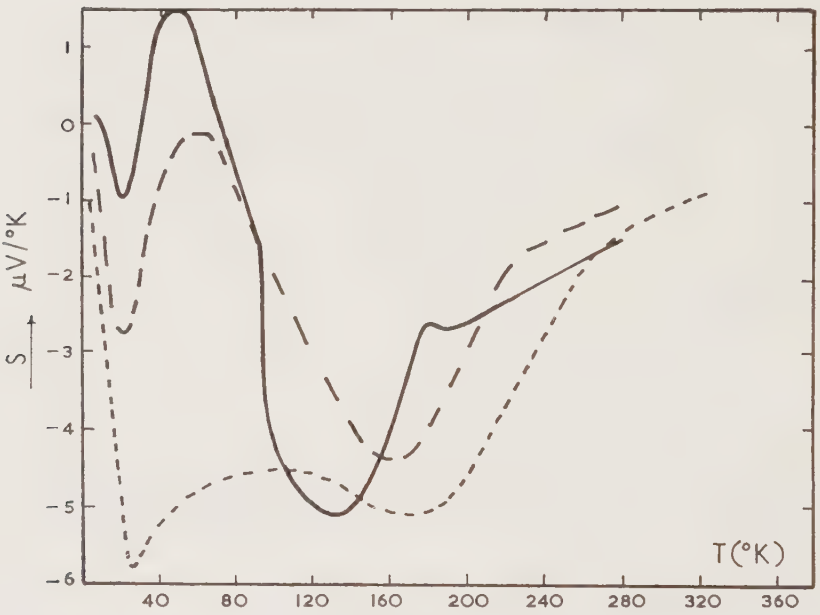
Résistivité R_p de l'ytterbium sous diverses pressions R_0 est la résistivité dans les conditions normales ($R_0 \simeq 30$ μohm cm).

valeur maximale (125 μohm cm) pour le gadolinium et redécroît jusqu'à de très faibles valeurs pour les derniers éléments.

Nous avons représenté fig. 2, la variation de ρ_m à travers la série. Il faut signaler une exception à ce comportement : le cérium présente un terme ρ_m élevé 70 μohm cm. Un comportement anormal est aussi le fait de l'ytterbium soumis à des pressions élevées. Alors que la résistivité de tous les métaux des terres rares décroît sous l'effet de la pression, celle de l'ytterbium croît d'une façon spectaculaire représentée fig. 3 (Trombe 1956).

(*b*) *Le pouvoir thermoélectrique* S a été mesuré dans tous les métaux des terres rares à l'exception du cérium (Born *et al.* 1961). Il est négatif et la pente dS/dT subit une discontinuité négative au point de transition ordre–désordre magnétique. Nous avons représenté fig. 4, la variation du pouvoir thermoélectrique du gadolinium en fonction de la température.

Fig. 4



Pouvoir thermoélectrique des métaux des terres rares.
– – – – – Gd ; — — — — Tb ; ———— Dy.

1.1.2. *Propriétés liées à la bande de conductibilité*

Structure cristalline. Les métaux des terres rares, sauf l'europium cubique centré, cristallisent tous dans des structures compactes. Des mesures récentes (Spedding *et al.* 1961) indiquent une transformation à la structure cubique centrée à une température très peu inférieure au

point de fusion, pour la plupart des terres rares. Le volume atomique décroît lentement lorsque l'on va du lanthane au lutécium avec deux anomalies pour l'europium et l'ytterbium où l'on observe un volume atomique supérieur d'environ 30% à celui des métaux voisins dans la série.

A l'exception du samarium, rhomboédrique, et de l'ytterbium, cubique à faces centrées, les structures compactes sont toutes hexagonales (hexagonales doubles pour les premiers métaux ; hexagonales simples à partir du gadolinium). Il faut noter que le cérium se présente sous trois variétés : le cérium β est hexagonal double ; le cérium γ est c.f.c. ; ces deux variétés sont stables dans le même domaine de température et manifestent les mêmes propriétés. Le cérium γ se transforme à 80°K en une troisième variété, le cérium α, de structure c.f.c. également, mais sensiblement plus dense. Cette transformation peut être obtenue à la température ordinaire sous l'effet d'une pression voisine de 10^4 atmosphères. Des mesures magnétiques indiquent que cette transformation peut être attribuée au passage de la configuration électronique $4f^1\,5d^1\,6s^2$ à la configuration $5d^2\,6s^2$.

Il apparaît donc que tous les éléments trivalents cristallisent dans une structure hexagonale compacte, ou dérivée de cette structure (c'est le cas du samarium rhomboédrique). Cette structure semble caractéristique d'une bande conductibilité s^2d ; on l'observe également dans le scandium, l'yttrium et le lanthane.

L'ytterbium divalent, et non magnétique, cristallise dans la structure c.f.c. comme le calcium, le strontium et le baryum, eux aussi divalents. Nous notons donc le fait que la structure cubique centrée de l'europium est peut-être en rapport avec ses propriétés magnétiques.

Le rapport c/a varie avec la température. Nous avons représenté dans le tableau 2 cette variation :

Tableau 2

c/a	Ce	Pr	Nd	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
À la température ambiante	2 × 1,63	2 × 1,62	2 × 1,61	1,59	1,581	1,571	1,570	1,570	1,570
À basse température	—	—	—	1,597 (106°K)	—	1,581 (49°K)	—	1,571 (43°K)	—
Extrapolé à 0°K	—	—	—	1,606 ±5	—	1,589 ±3	—	1,575 ±2	—
T_c (°K)	—	—	—	289	220	85	20	20	20

Une forte corrélation entre la variation du c/a et les propriétés magnétiques apparait sur ce tableau.

Dilatation thermique. On a observé dans le gadolinium, le dysprosium et l'erbium une anomalie du coefficient de dilatation thermique manifestement liée aux propriétés magnétiques. En dessous du point de transition ordre–désordre, le coefficient de dilatation est pratiquement nul ou même négatif (Gd). Au dessus du point de transition, il prend une valeur normale. Le tableau 3 montre cet effet pour le coefficient de dilatation linéaire.

Il faut noter que la variation δ du coefficient de dilatation semble indépendante de l'élément considéré.

Chaleur spécifique électronique. Le terme γ de la chaleur spécifique électronique est connu pour la plupart des terres rares. Nous avons porté ces valeurs dans le tableau 4.

Tableau 3

$10^6\,\alpha$	Gd	Dy	Er
$T < T_C$ ou T_N	−2	0,5	0
$T > T_C$ ou T_N	10	9	10
$10^6\,\delta_{obs}$	−12	−8,5	−10

Tableau 4

Élément	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
(mJ mole deg^2)	10,5	42	19	—	—	10	—	6,7	—	9	26	13	21,5

Nous avons obtenu la valeur de γ pour le cérium à partir des résultats de Parkinson *et al.* (1957). Cette valeur constitue une anomalie tout à fait exceptionnelle par rapport aux chaleurs spécifiques des autres terres rares. C'est une des plus fortes chaleurs spécifiques électroniques connues pour des métaux. Elle suggère une densité électronique particulièrement élevée au niveau de Fermi.

1.2. *Situation théorique*

Un certain nombre de points peuvent être rapidement acquis à la suite de cette étude succincte des propriétés des métaux des terres rares.

Les propriétés magnétiques des métaux de la deuxième partie de la série sont bien comprises à partir du modèle développé par de Gennes (1958) : les électrons de conductibilité sont couplés aux électrons f d'un ion donné par une interaction de la forme

$$-\Gamma \mathbf{s}_e \cdot \sum \mathbf{S}_{f_i}, \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

où $\mathbf{s}_e$ représente le spin d'un électron de conductibilité et $\mathbf{S}_{f_i}$ le spin de l'$i^{ème}$ électron f d'un ion donné. La constante de couplage Γ varie peu dans la série. On déduit de ce couplage une variation de θ_p et ρ_m en $(g-1)^2 J(J+1)$ dans la série, si g est le facteur de Landé de l'ion. Ce résultat est obtenu si l'on suppose les électrons f dans des états liés, séparés en énergie. Les électrons de conductibilité sont supposés libres et les effets de champ cristallin sont ignorés. Dans ces conditions, on peut étendre à toute la série des terres rares les résultats obtenus par ce modèle, mais on ne peut s'attendre à un bon accord que pour les métaux de la deuxième moitié de la série. Néanmoins, ce modèle doit donner l'allure de la variation de ρ_m et θ_p à travers la série. Il prévoit des valeurs faibles à chaque extrémité et maximales pour le gadolinium. Manifestement, le cérium échappe à cette description.

Il est significatif que les résistivités anormales observées dans le cérium et dans l'ytterbium sous pression correspondent précisément à une situation où les états f ne sont pas très stables vis à vis des états sd. Effectivement dans l'atome libre de cérium, les états 4f, 5d, 6s ont des énergies comparables. Dans le métal, la situation doit être analogue, et d'ailleurs l'existence de la phase α repondant à la configuration électronique $5d^2\,6s^2$, semble confirmer ce point. Dans l'ytterbium sous pression, les couches f pleines sont poussées contre les autres sous l'effet de la pression et les états f doivent donc devenir moins stables. On peut penser que dans les deux cas, bien que les conditions soient différentes, un niveau f se place dans le continuum des états étendus et s'élargisse par des résonances avec ces états. On obtient alors un niveau f analogue aux niveaux liés virtuels définis pour les alliages métal noble, métal de transition. Cette situation doit se rencontrer dans les métaux purs tout aussi bien, chaque fois que le potentiel ionique n'est pas assez attractif pour qu'un électron occupe un état lié et lorsque les états virtuels ainsi produits ne se recouvrent pas; ces conditions peuvent effectivement être réalisées dans les métaux des terres rares et éventuellement les actinides.

Ainsi le modèle simple que nous avons d'abord envisagé semble se subdiviser, si bien que nous devons envisager deux états d'occupation pour les électrons f:

Les électrons f occupent des états liés, bien séparés en énergie. Alors leurs propriétés sont prédites par le modèle de de Gennes.

Les électrons f occupent des états liés virtuels et résonnent avec les états étandus.

Dans une première partie, nous allons donc développer le modèle de de Gennes et montrer dans quelles limites il s'accorde avec les faits expérimentaux. Notre étude de la structure cristalline a fait apparaître une corrélation entre les propriétés de structure et les propriétés magnétiques pour les métaux de la deuxième moitié de la série qui doivent être bien compris dans ce modèle. Nous verrons en effet que l'on peut déduire de la théorie les faits observés.

Dans une deuxième partie, nous étudierons la forme et les propriétés des niveaux liés virtuels 4f. Nous comparerons ces propriétés aux résultats expérimentaux acquis pour le cérium et l'ytterbium.

Dans une troisième partie, enfin, nous verrons que les propriétés des métaux des actinides se rapprochent beaucoup de celles des premiers métaux des terres rares. Nous verrons qu'un modèle de niveau lié virtuel pour les électrons 5f, décrit assez bien les propriétés du plutonium en particulier.

§ 2. Première Partie : Les Électrons 4f Occupent des États Liés

2.1. *Le Modèle de de Gennes*

Si l'on tient compte du couplage spin–orbite, l'interaction entre électrons de conductibilité et électrons f prend la forme :

$$-\Gamma(g-1)\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{J}. \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Un moment $\mathbf{J}$ crée au point $\mathbf{r}$ une polarisation de spin $\mathbf{s}_e(\mathbf{r})$ des électrons de conductibilité. Avec une surface de Fermi sphérique, on obtient :

$$\mathbf{s}_e(r) = -\frac{9\pi}{4} Z^2 \frac{\Gamma(g-1)}{V^2 E_F} F(2k_F r)\mathbf{J}. \qquad \ldots\ldots \quad (3)$$

Z est la charge ionique, V le volume atomique, E_F l'énergie de Fermi et k_F le vecteur d'onde correspondant. $F(\rho)$ est la fonction oscillante de Ruderman–Kittel :

$$F(\rho) = \frac{\rho\cos\rho - \sin\rho}{\rho^4}.$$

Cette polarisation conduit à un couplage indirect entre deux ions porteurs des moments $\mathbf{J}_m$ et $\mathbf{J}_n$ distants de R_{mn} :

$$I_{mn} = \frac{9\pi}{4} Z^2 \frac{\Gamma^2(g-1)^2}{V^2 E_F} F(2k_F R_{mn})\mathbf{J}_m \cdot \mathbf{J}_n. \qquad \ldots \quad (4)$$

Finalement, il résulte des couplages magnétiques indirects à travers les électrons de conductibilité un terme d'énergie magnétique

$$E = \sum_{m>n} I_{mn}.$$

Le terme dépend de la température et de la structure cristalline.

L'interaction (4) conduit dans le domaine paramagnétique à une susceptibilité en $C/T - \theta_p$. La température paramagnétique θ_p est donnée par :

$$k_B\theta_p = -\frac{3\pi}{4} Z^2 \frac{\Gamma^2(g-1)}{V^2 E_F} J(J+1) \sum_{n\neq 0} F(2k_F R_{0n}) \qquad \ldots \quad (5)$$

où R_{0n} est la distance d'un site 0 du réseau à un autre site n.

Dans le même domaine, la diffusion des électrons par les moments désordonnés, crée un terme de résistivité magnétique :

$$\rho_m = \frac{3\pi}{8} \frac{m^*}{he^2} \Gamma^2 \frac{(g-1)^2}{V E_F} J(J+1); \qquad \ldots\ldots \quad (6)$$

m^* est la masse effective des électrons de conductibilité.

Tableau 5

		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Fd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ρ_m (μohm cm)	Val. exp.	0	70	20	20	—	30	47	125	—	71	—	40	—	0	0
	Val. cal.	0	2	5	15	—	35	47	125	83	56	36	20	11	0	0
θ_p (°K)	Val. exp.	0	−45	4	8	—	—	108	300	237	154	85	41	20	0	0
	Val. cal.	0	3	12	35	—	—	131	300	200	135	85	48	25	0	0

La précision sur les valeurs expérimentales de ρ_m est toute relative, car il faut tenir compte de la résistivité résiduelle au 0°K, souvent mal connue, mais en général importante (10 à 20 μohm cm).

Connaissant les valeurs de θ_p et ρ_m dans le gadolinium par exemple, on peut en déduire la valeur de la constante de couplage Γ et de la masse effective m^*. On obtient :

$$\Gamma = 5{,}7 \text{ ev Å}^3, \qquad m^* = 3.$$

On s'attend à ce que Γ et m^* varient peu dans la série. On peut donc à partir de ces valeurs, calculer les valeurs de ρ_m et θ_p que le modèle prédit pour les divers métaux de la série. Nous avons rassemblé dans le tableau 5, les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. L'accord quantitatif est bon pour le gadolinium et les élements suivants ; pour les premiers éléments l'accord est quantitativement satisfaisant, à l'exception du cérium.

2.2. *Corrélation entre la Structure Cristalline et les Propriétés Magnétiques*

Nous nous limiterons dans ce qui suit à la deuxième moitié de la série. Les effets de champ cristallin sont trop importants dans la première moitié pour que des résultats mêmes qualitatifs puissent être énoncés. D'ailleurs la situation expérimentale est assez mal connue pour les premiers métaux.

2.2.1. *Énergie magnétique et structure cristalline*

Énergie magnétique au 0°K. Si l'on suppose que l'ordre magnétique le plus stable à cette temperature est l'ordre *ferromagnétique*, l'énergie magnétique s'écrit immédiatement :

$$E_0 = -\frac{9\pi}{4} Z^2 \frac{\Gamma^2}{V^2 E_F} (g-1)^2 J(J+1) \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{0n}). \quad . \quad . \quad (7)$$

Il faudrait ajouter à ce terme, un terme de self-énergie provenant de l'interaction d'un ion magnétique avec la polarisation de spin qu'il crée. Mais ce terme ne doit pas dépendre de la structure cristalline ni de l'ordre magnétique et nous n'en tiendrons pas compte ici. Notons que E_0 doit être maximale pour le gadolinium, puisqu'alors le terme $J(J+1)(g-1)^2$ est le plus grand.

On peut calculer le facteur de structure

$$\sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{0n})$$

pour deux ou trois électrons de conductibilité par atome et pour diverses structures. On trouve les valeurs suivantes (tableau 6) :

Tableau 6

$10^6 \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{0n})$	c.c.	c.f.c.	h.c.		
			$c/a = 1{,}633$	$c/a = 1{,}58$	$c/a = 1{,}54$
$n = 2$	-225	-163	-184	—	—
$n = 3$	-25	-95	-68	-65	-63

Énergie des couplages magnétiques à haute température. Aux hautes températures, où l'ordre local est négligeable, la susceptibilité suit une loi de Curie–Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}.$$

La variation d'énergie est liée à la variation du champ magnétique par :

$$\frac{\partial E}{\partial H} = -M = -\frac{CH}{T}. \qquad \ldots\ldots \quad (8)$$

En l'absence de champ extérieur, on a donc :

$$E = -\frac{1}{2}\frac{C}{T} H_m^2$$

$$= -\frac{J(J+1)}{6kT} g^2\beta^2 H_m^2, \qquad \ldots\ldots \quad (9)$$

où β est le magnéton de Bohr et $\mathbf{H}_m$ le champ moléculaire agissant sur un certain moment $\mathbf{J}_0$. Ce champ $\mathbf{H}_m$ est égal à :

$$\mathbf{H}_m = -\frac{1}{g\beta}\frac{9\pi}{4} Z^2 \frac{\Gamma^2}{V^2 E_F} (g-1)^2 \sum_{n\neq 0} F(2k_F R_{0n})\mathbf{J}_n. \qquad \ldots \quad (10)$$

Il vient donc :

$$E = -\frac{J(J+1)}{6kT}\left[\frac{9\pi Z^2\Gamma^2}{4V^2E_F}(g-1)^2\right]^2\left[\sum_{n\neq 0} F(2k_F R_{0n})\mathbf{J}_n\right]^2. \qquad (11)$$

En supposant les moments répartis au hasard et en négligeant les corrélations de spin qui introduiraient des termes d'ordre supérieur en T^{-1}, nous voyons que E se réduit à :

$$E = -\frac{1}{6kT}\left[\frac{9\pi Z^2\Gamma^2}{4V^2E_F}(g-1)^2 J(J+1)\right]^2 \sum_{n\neq 0} F^2(2k_F R_{0n}). \qquad (12)$$

Cette formule est valable si la température T est bien supérieure à la température paramagnétique θ_p. Ici encore, nous n'avons pas inclu dans notre traitement le terme de self-énergie.

Application à la structure cristalline des métaux des terres rares. Nous avons à expliquer la structure cubique centrée de l'europium et la structure hexagonale compacte des métaux suivants.

Cas de l'europium. L'europium est divalent et on s'attendrait donc à ce qu'il cristallise dans la structure c.f.c., comme l'ytterbium et les métaux divalents des séries de transition. L'ion europium trivalent est dans l'état $J = 0$, tandis que l'ion divalent est dans l'état $J = \frac{7}{2}$. L'état divalent, déjà stabilisé par les couplages d'échange ff dans les couches f, l'est donc encore par les couplages des couches f avec les électrons de conductibilité. Le tableau 6 prédit alors la structure cubique centrée comme la plus stable si le métal est ferromagnétique et si l'énergie nécessaire pour

faire passer les électrons de conductibilité de la structure c.f.c. à la structure c.c. est inférieure à l'énergie magnétique gagnée. L'europium est effectivement le seul métal des terres rares qui possède cette structure à basse température.

La constante de couplage Γ n'est pas connue pour l'europium. Si on la suppose égale à celle du gadolinium, on détermine à la partir de la résistivité magnétique de l'europium une masse effective $m^* = 2$. On calcule alors une température paramagnétique θ_p égale à 130°K pour l'europium. La valeur expérimentale varie de 108°K à 150°K, suivant la pureté des échantillons. On trouve alors que le gain d'énergie magnétique associé à l'europium divalent, ferromagnétique, dans la structure cubique centrée, est égal à $3{,}4 \times 10^{-2}$ ev par atome.

En fait le problème est plus complexe. La structure magnétique de l'europium, déterminée par la diffraction de neutrons (Olsen *et al.* 1962), semble être hélimagnétique avec l'axe [100] comme axe de l'hélice. Une autre structure magnétique possible serait, d'après les mêmes auteurs, une structure à amplitude modulée dans la direction (100). L'énergie magnétique serait un peu différente. Enfin d'autres auteurs (Bozorth 1960) indiquent que le comportement magnétique à basse température s'interprèterait mieux sur la base d'un ion trivalent, tandis que le comportement à haute température reste indicatif d'un ion divalent. Cependant, le paramètre cristallin ne varie que de 1% au plus de 5°K à 293°K (Barrett 1956), ce qui semble indiquer que l'europium reste divalent à basse température, comme nous l'avons supposé.

Si notre explication est plus consistante sur la base d'un ion divalent à basse température, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer pourquoi l'europium conserve la structure cubique centrée au-dessus du point de Néel (87°K). L'ordre local doit être important, si l'on en juge par l'allure de la résistivité au-dessus de T_N (Curry *et al.* 1960). Mais l'énergie magnétique calculée par la relation (12) est faible (5×10^{-4} ev par atome, à l'ambiante), et sensiblement la même pour les structures c.c. et c.f.c.

Cas des métaux trivalents. Pour un métal trivalent, le tableau 6 indique que la structure cubique à faces centrées est stabilisée par les couplages indirects. Or, le gadolinium et les éléments suivants cristallisent dans la structure hexagonale compacte avec un rapport c/a voisin de 1,58. C'est la structure des éléments trivalents non magnétiques (Sc, Y, La). Cette structure est donc stabilisée par le caractère sd de la bande de conductibilité. C'est donc ici la stabilité des électrons de conductibilité qui l'emporterait sur l'énergie magnétique pour fixer le réseau cristallin. On peut avoir une idée de la différence d'énergie entre la structure h.c. et la structure c.f.c. pour ces élements. Le lanthane a un point de transition T_t (h.c.$\rightleftharpoons$c.f.c.) vers 530°K. La chaleur de transformation doit être de l'ordre de $k_B T_t$, soit 0,046 ev par atome. Elle semble donc bien être effectivement un peu supérieure à la différence d'énergie magnétique entre les structures h.c. ($c/a = 1{,}58$) et c.f.c., dont on peut évaluer la valeur maximale à 0,03 ev par atome ($J = \frac{7}{2}$; Gd).

2.2.2. *Variation du rapport c/a*

L'examen du tableau 2 fait d'abord apparaître une décroissance du rapport c/a du cérium au thulium. Le rapport c/a pour les premiers éléments est très proche de la valeur 1,633 associé à la structure la plus compacte. Ceci s'applique aisément car les couches f presque vides sont assez grosses et la structure doit correspondre à un empilement compact. Pour les derniers éléments, le rapport c/a semble tendre vers la valeur 1,570. Nous admettons que cette valeur est la valeur d'équilibre pour la structure électronique de la bande de conductibilité, en l'absence d'ordre magnétique. Dans le domaine d'ordre magnétique, le c/a est différent et augmente lorsque la température diminue. Soit ϵ la déformation par rapport à l'état non ferromagnétique :

$$\epsilon = \frac{c/a - 1{,}570}{1{,}570}.$$

Pour un ordre ferromagnétique parfait, la variation d'énergie magnétique accompagnant la déformation ϵ est donnée par le tableau 6 :

$$\Delta E_m = -\lambda\epsilon(g-1)^2 J(J+1), \qquad \ldots\ldots \quad (13)$$

où $\lambda = 6{,}7 \times 10^{-3}$ ev par atome. On obtient cette relation en linéarisant par rapport à ϵ la variation d'énergie magnétique obtenue pour des c/a différents.

L'énergie élastique liée à la distorsion du réseau est par atome :

$$\Delta E_e = \tfrac{1}{2}\mu\epsilon^2 V, \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

où μ est la constante de cisaillement dans la direction de l'axe c. A l'équilibre :

$$\epsilon_0 = \frac{\lambda(g-1)^2 J(J+1)}{\mu V}. \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Connaissant ϵ_0 expérimentalement, nous pouvons déterminer la constante μ pour que l'équation (15) soit vérifiée. La valeur ainsi calculée pour μ est donnée dans le tableau 7 :

Tableau 7

	Gd	Dy	Er
$10^3\epsilon_0$	$22{,}9 \pm 3{,}2$	$11{,}5 \pm 1{,}9$	$3{,}2 \pm 1{,}3$
$10^{-11}\mu$ (dynes/cm^2)	$2{,}3 \pm 0{,}3$	$2{,}2 \pm 0{,}4$	$3{,}4 \pm 1{,}3$

Elle est du bon ordre de ordre de grandeur, intermédiaire entre les constantes de cisaillement noyennes du lanthane ($1{,}5 \times 10^{11}$) et du hafnium ($5{,}1 \times 10^{11}$).

L'énergie magnétique diminuant en valeur absolue lorsque la température croît, nous pouvons prédire une décroissance de la déformation ϵ, à partir de la valeur ϵ_0, lorsque la température croît. De plus, à chaque changement de structure magnétique, on doit s'attendre à une variation du rapport c/a. Nous nous contentons de mentionner ici ces différents points. L'interprétation quantitative de ces phénomènes exige une connaissance exacte de l'ordre magnétique et une grande précision dans la mesure des paramètres cristallins. Les couplages magnétiques semblent expliquer la variation du rapport c/a à travers la série. Il faut noter que notre modèle reste imprécis : nous avons admis en particulier que la valeur de c/a à l'équilibre pour le gadolinium est 1,570, alors que la valeur expérimentale à 300°K est 1,59, ce qui semble indiquer qu'une forte proportion d'ordre soit conservée à la température de transition T_C. L'allure des courbes de résistivité indique en effet un ordre local notable au-dessus de T_C.

2.2.3. *Anomalies de dilatation thermique.*

Nous avons souligné plus haut (voir tableau 3) que des anomalies du coefficient de dilatation sont relevées dans le gadolinium, le dysprosium et l'erbium. Le coefficient de dilatation linéaire α subit une variation brutale δ au point de transition. Cette variation semble indépendante du métal considéré et est de l'ordre de $10 \times 10^{-6}/°K$. En dessous de la température de transition magnétique, on observe un coefficient de dilatation très faible ou même négatif.

Considérons une température *inférieure* à la température de transition, et soit E_m l'énergie liée aux couplages magnétiques ; la self-énergie magnétique varie aussi avec le volume, mais ce terme de dépend pas de la température, et ne produit donc pas d'anomalie à la température de transition ordre–désordre. On tire de la relation (4) :

$$\frac{\partial E_m}{E_m \partial V} = -\frac{3}{4V} + 2\frac{\partial \Gamma}{\Gamma \partial V} + \frac{\partial m^*}{m^* \partial V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Γ et m^* varient peu dans la série. Il doit en être de même pour $\partial\Gamma/\Gamma\partial V$ et $\partial m^*/m^*\partial V$. L'expression $\partial E_m/E_m\partial V$ doit donc avoir une valeur à peu près *constante* dans la série. Nous avons des raisons de penser que cette valeur est *positive*.

On connait, en effet, pour le gadolinium, la variation de la température du Curie avec la pression (Patrick 1954), d'où l'on tire, connaissant la compressibilité :

$$\frac{\partial E_m}{E_m \partial V} = \frac{\partial T_c}{T_c \partial V} = \frac{1{,}66}{V},$$

car E_m et T_c ont évidemment la même dépendance en volume.

Une augmentation de volume ΔV s'accompagne donc d'un gain de stabilité ΔE_m. L'équilibre s'obtiendra en minimisant l'énergie totale, qui contient aussi un terme d'énergie élastique :

$$\Delta E_{el} = \frac{1}{\chi}\frac{(\Delta V)^2}{V}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

où χ est la compressibilité des électrons de conductibilité sd. D'où :

$$\Delta V_m = -0{,}83 E_m \chi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Quand la température croît, l'énergie E_m diminue en valeur absolue, ce qui produit une contraction du spécimen. Si cette contraction est plus importante que la dilatation due à l'énergie thermique, on doit observer un coefficient de dilatation négatif, comme c'est le cas dans le gadolinium. Plus précisément, ΔV_m varie comme le carré de l'aimantation. Près du point de transition ordre-désordre magnétique T_t, nous aurons donc, dans l'approximation du champ moléculaire, avec des spins classiques,

$$\frac{\Delta V_m}{\Delta V_0} = 3 \frac{(T_t - T)}{T_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

ΔV_0 est l'augmentation de volume liée à un ordre magnétique parfait (ferromagnétique pour Gd ; hélimagnétique pour Dy et Er). Si E_0' est l'énergie correspondant à cet état ordonné, nous obtenons facilement le coefficient de dilatation linéaire moyen lié à la désaimantation :

$$\frac{1}{3}\left(\frac{dV}{V\,dT}\right)_{T_t} = -\frac{\Delta V_0}{V_0 T_t} = 0{,}83 \frac{\chi E_0'}{V_0 T_t}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Ce coefficient est négatif. La quantité E_0'/T_t est constante et égale à $-3k$ dans l'approximation du champ moléculaire. *Les couplages magnétiques indirects introduisent donc un coefficient de dilatation négatif qui doit être du même ordre dans tous les métaux des terres rares au voisinage du point de transition ordre-désordre magnétique.* Soit δ ce coefficient. Utilisant les valeurs de χ et de V_0 obtenues pour le gadolinium, on trouve :

$$\delta = -2{,}5\, k \frac{\chi}{V_0} = -22{,}5 \times 10^{-6}/^\circ\mathrm{K}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Ce coefficient se superpose au coefficient de dilatation thermique normal au voisinage inférieur du point de transition. Il est environ deux fois plus fort que les valeurs expérimentales δ_{obs} portées au tableau 3. Mais nous avons négligé dans notre calcul l'ordre local qui doit être important au point de transition et stabilise alors l'état dilaté.

Nous connaissons aussi pour le gadolinium (Bridgman 1952, 1953), la variation de la résistivité avec la pression, à la température ambiante voisine de T_C. La portion ρ_p de la résistivité due aux phonons est faible à cette température (Legvold *et al.* 1953). La résistivité ρ des premières terres rares (La, Ce, Pr, Nd) est telle que $\partial(\log\rho)/\partial(\log V)$ est pratiquement nul à l'ambiante (Bridgman 1952, 1953). Dans ces terres rares, c'est le terme de phonons qui prédomine. S'il en est de même pour le gadolinium nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial \rho_m}{\rho_m \partial V} = \frac{2{,}1}{V}.$$

Or, nous avons, d'après la relation (6) :

$$\frac{\partial \rho_m}{\rho_m \partial V} = -\frac{1}{3V} + \frac{2\partial \Gamma}{\Gamma \partial V} + \frac{2\partial m^*}{m^* \partial V}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

En combinant les relations (16) et (22), il vient :

$$\frac{\partial (\log \Gamma)}{\partial (\log V)} = 1{,}8.$$

$$\frac{\partial (\log m^*)}{\partial (\log V)} = -0{,}6.$$

Nous obtenons donc deux résultats intéressants :

La constante de couplage Γ *croît fortement avec le volume.* Le signe de cette variation s'explique : une augmentation de volume renforce certainement le caractère s de la partie occupée de la bande de conductibilité par rapport au caractère d ; et les couplages fs sont sans doute plus forts que les couplages fd du fait que les couches f sont concentrées près des noyaux, dans une zone où les fonctions d sont faibles.

La masse effective diminue lentement lorsque le volume croît. Ceci explique la très faible dépendance en volume de la résistivité des premières terres rares. Dans les métaux en général, les termes anharmoniques conduisent à des valeurs de $\partial (\log \rho_p)/\partial (\log V)$ positives et faibles. Il faut donc que, dans le cas des terres rares, la structure de la bande de conductibilité sd soit telle que $\partial (\log m^*)/\partial (\log V)$ soit négatif et faible, pour compenser l'effet des termes anharmoniques.

2.3. *Pas des Hélices Magnétiques*

Les configurations magnétiques en hélice telles qu'elle sont observées dans les terres rares sont prévues par les théories de Villain (1959) ou Yoshimori (1959), sous réserve que les intégrales d'échange avec les divers voisins d'un atome donné remplissent certaines conditions. Les moments portés par les atomes situés dans les plans perpendiculaires à l'axe de l'hélice sont alignés ferromagnétiquement, et tournent d'un angle constant α lorsque l'on passe d'un de ces plans au suivant. Pour tous les métaux des terres rares, l'expérience montre que l'axe de l'hélice est l'axe c et nous n'étudierons dans la suite que des configurations de cette classe. Soit A, B, C, ... la succession des plans perpendiculaires à l'axe c. L'énergie magnétique est donnée par :

$$E = \sum_{n_A \neq 0} I_{0_A n_A} + \cos\alpha \sum_{n'_B} I_{0_A n'_B} + \cos 2\alpha \sum_{n''_C} I_{0_A n''_C} + \ldots ; \quad . \quad . \quad (23)$$

I est l'interaction (4), 0 étant un site quelconque pris sur le plan A, n_A un autre site du plan A, n'_B un site du plan B, etc.... On obtient immédiatement l'angle α en minimisant l'énergie E par rapport à α. Il vient :

$$\sin\alpha \sum_{n'_B} F(2k_F R_{0_A n'_B}) + 2\sin 2\alpha \sum_{n''_C} F(2k_F R_{0_A n''_C}) + \ldots = 0. \quad (24)$$

Pratiquement, on peut négliger les interactions entre voisins distants de plus de trois à quatre distances interatomiques (la solution de l'équation (24) ne varie pratiquement plus si l'on tient compte des interactions plus éloignées), de telle sorte que seuls les plans B, C, D interviennent dans le calcul de l'angle α pour la structure hexagonale. Le plan E pourrait intervenir dans la structure cubique centrée. Les cas qui nous interessent sont ceux des métaux de structure hexagonale compacte avec un rapport c/a voisin de 1,58 et de structure cubique centrée. Nous avons rassemblé tableau 8, les valeurs des termes $\sum I_A$, $\sum I_B$, etc.... correspondant à ces cas.

Tableau 8

		$\sum I_A$	$\sum I_B$	$\sum I_C$	$\sum I_D$	$\sum I_E$
c.c.	$n=2$	−38,5	−130	−21,2	−19	−7,6
	$n=3$	+1,7	−50,8	−1,2	+21,3	+3,5
h.c. ($c/a=1,58$)	$n=3$	−36,8	−50,2	+27,6	+1,8	—

n représente le nombre d'electrons de conductibilité.

2.3.1. *Cas de l'europium*

Les mesures de diffraction de neutrons effectuées par Olsen *et al.* (1962) au-dessus de 20°K indiquent que la structure magnétique est soit une structure en hélice, de pas égal à $3,60a_0$ (a_0 est le paramètre cristallin) et d'axe [100], soit une structure à amplitude modulée dans la direction [100] avec une période égale à $3,60a_0$. Le point de Néel est 87°K.

Avec les valeurs portées au tableau 8 pour un métal divalent, l'équation (24) n'a d'autre solution que $\alpha = k\pi$, et seul l'arrangement ferromagnétique est stable. Il est donc impossible de rendre compte des raies magnétiques en calculant les interactions indirectes dans l'approximation des électrons libres.

On n'attend pas d'effets importants d'anisotropie magnétique dans l'europium divalent, d'abord parce que l'ion est dans un état S, ensuite parce que le cristal est cubique. Si ces effets existent, ils sont d'un ordre très élevé en M où M représente l'aimantation relative à une certaine température. Pour l'arrangement hélicoïdal, ces termes introduiraient une distorsion de l'hélice aux basses températures, qui n'est pas observée.

L'arrangement 'sinusoïdal', lui, ne peut exister qu'en présence de fortes anisotropies, et son existence est donc très improbable.

En réalité, l'europium pose un problème très complexe qui a été bien mis en évidence par Bozorth et Van Vleck (1960). Au-dessus du point de Néel, la valeur du moment magnétique indique que l'europium est divalent. L'argument cristallographique du volume atomique joue dans

le même sens, d'ailleurs pour tout le domaine de température, puisque les mesures de rayons x de Barrett (1956), effectuées à 5°K et 78°K, indiquent que l'europium conserve la structure cubique centrée de haute température. En dessous de 20°K, le métal n'est pas ferromagnétique mais présente une susceptibilité extrêmement élevée, indépendante de la température. La courbure de la courbe d'aimantation est énorme. Bozorth et Van Vleck suggèrent que la susceptibilité magnétique de basse température s'explique mieux si l'europium est dans un état trivalent.

Le modèle trivalent fait prévoir un arrangement hélicoïdal si les interactions indirectes sont calculées dans l'approximation des électrons libres : en utilisant les coefficients portés dans le tableau 8, pour le cas de la structure cubique centrée avec $n=3$, on obtient les solutions $\alpha=k\pi$, $\alpha\simeq 48°$, $\alpha\simeq 131°$. La solution $\alpha\simeq 48°$ est stable ; la solution $\alpha=\pi$ est métastable ; les autres solutions sont instables. Le pas égal à $3{,}60a_0$ correspond à un angle α de 50°.

Malgré l'accord apparent de la structure magnétique avec un état trivalent de l'ion, tel que le suggèrent les précédentes considérations, il est peu probable que l'europium soit trivalent en dessous du point de Néel. D'abord, l'argument cristallographique doit s'imposer de façon majeure. Ensuite, pourquoi n'observerait-on pas une structure hexagonale comme dans le gadolinium, si l'ion était effectivement trivalent ? Il faut dire que les énergies magnétiques dans l'état hexagonal ferromagnétique et dans l'état cubique centré hélimagnétique sont fort peu différentes.

On pourra en fait décider de l'état de valence de l'europium aux basses températures, quand la longueur des moments magnétiques individuels aura été mesurée par diffraction de neutrons.

2.3.2. *Cas des métaux trivalents*

La structure magnétique de ces métaux a été étudiée en détail par R. J. Elliott (1961) d'un point de vue phénoménologique. Utilisant la relation (24), nous déterminons un angle α variant de 63° à 61°, lorsque le rapport c/a passe de la valeur 1,633 à la valeur 1,54. Expérimentalement, on observe un angle α de l'ordre de 40° et qui augmente avec la température. Par exemple, pour l'holmium, cet angle passe de 36° à 50°, lorsque la température varie de 35°K à 125°K. Les couplages indirects calculés dans l'approximation des électrons libres conduisent à un angle α du bon ordre de grandeur. La variation du rapport c/a avec la température devrait entraîner une faible variation de l'angle α, en sens inverse d'ailleurs de la variation expérimentale. La contraction de la sphère de Fermi avec la température et l'étalement correspondant à la longueur d'onde des électrons de conductibilité ne changent pratiquement pas la valeur de l'angle α. La variation de l'angle α avec la température serait donc plutôt dûe à des effets d'anisotropie cristalline, comme le suggère Elliott.

Notons enfin qu'on ne comprend pas, dans ce modèle simple, pourquoi une structure magnétique en hélice ne s'observe pas dans le gadolinium.

2.4. *Pouvoir Thermoélectrique des Métaux des Terres Rares*

La variation du pouvoir thermoélectrique des métaux des terres rares présente des anomalies à tous les points de transition magnétique (voir fig. 3). Au point de Curie du gadolinium ou de Néel des métaux suivants, on observe un changement de la pente dS/dT. Cette variation de pente est sensiblement la même dans tous les métaux, de l'ordre de -4 à -6×10^{-8} volt/deg^2. Au delà du point d'ordre–désordre, le pouvoir thermoélectrique augmente à peu près linéairement avec la température.

Dans le cas d'un métal ferromagnétique, nous avons développé en Appendice, le calcul du changement de pente $\Delta(dS/dT)$ qui est associé à la forme différente des corrélations de spin au-dessus et au-dessous du point de Curie. On ne doit pas avoir un résultat bien différent pour un ordre magnétique 'hélicoïdal'. En développant le calcul des corrélations au premier ordre, on obtient :

$$\Delta\left(\frac{dS}{dT}\right)_{T=T_c} \simeq -\frac{19}{8}\frac{\pi^2k^2}{|e|}\frac{k_FD}{E_F}\frac{df(k_FD)}{dk_FD}. \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

La fonction $f(k_FD)$ est une fonction oscillante, représentée fig. 9. Dans les métaux des terres rares, on peut prendre $k_FD\simeq5$, $E_F\simeq2$ ev. Utilisant cette valeur de k_FD, on calcule

$$f(k_FD)\simeq+0{,}05 \quad \text{et} \quad \frac{df(k_FD)}{d(k_FD)}\simeq-0{,}07.$$

On devrait donc avoir un changement de pente du signe opposé : $\Delta(dS/dT)\simeq+3\times10^{-8}$ volt/deg^2. L'introduction des corrélations jusqu'au troisième ordre inclusivement ne modifie que très peu ce résultat. La valeur $k_FD=5$ se situe juste après un maximum de la fonction $f(k_FD)$, si bien que pour $k_FD\simeq4{,}3$, on aurait le changement de pente observé. Ceci n'est guère étonnant car nos calculs ont été faits dans l'approximation d'une surface de Fermi sphérique. Cette approximation est assez grossière, comme nous avons pu le voir par le calcul du pas des hélices, en particulier.

2.5. *Conclusion*

Nous avons utilisé le formalisme de de Gennes pour décrire le couplage entre électrons f et électrons de conductibilité dans les métaux des terres rares. Nous avons mis en évidence un terme d'énergie magnétique associé à une structure cristalline et à un état d'ordre donnés. Dans le cas *des métaux trivalents* de la deuxième moitié de la série, c'est-à-dire lorsque les effets de champ cristallin sont négligeables, on peut considérer que l'énergie totale est la somme du terme magnétique et du terme élastique associé aux électrons de conductibilité. A une température donnée, l'état d'ordre magnétique dans un métal donné est bien déterminé. Le rapport c/a de la structure hexagonale le volume atomique sont alors obtenus par la minimisation de l'énergie totale. On explique ainsi la variation du rapport c/a avec la température et à travers la série, et les anomalies du coefficient de dilatation thermique. La valeur des intégrales d'échange entre atomes

conduit au bon ordre de grandeur pour le pas des hélices magnétiques observées dans le terbium et les éléments suivants.

En ce qui concerne *l'europium*, nos conclusions sont plus fragiles. Au-dessus du point de Néel, ce métal est certainement divalent. En-dessous du point de Néel, le métal conserve la structure de plus haute température et, selon toute vraisemblance, est donc divalent dans tout le domaine de température. Alors, la structure cubique centrée, anormale pour un métal divalent, semble être stabilisée par l'énergie magnétique, ainsi que l'indiquent nos calculs. Mais deux questions se posent alors :

Pourquoi n'observe t'on pas une transformation à l'état cubique à faces centrées dans l'état paramagnétique ?

Pourquoi prédit-on un ordre ferromagnétique à basse température à partir des interactions d'échange calculées pour l'état divalent, alors que l'on observe un ordre hélimagnétique au-dessus de 20°K et certainement pas ferromagnétique en-dessous ?

La situation est d'autant plus complexe que si l'on suppose l'europium trivalent à basse température, on explique assez bien ses propriétés magnétiques. Mais il ne faut pas perdre de vue que nos calculs sont faits dans l'approximation d'une surface de Fermi sphérique. En tenant compte de la forme effective de la surface de Fermi, on aurait sans doute une meilleure description des propriétés de ce métal.

L'étude de l'anomalie du pouvoir thermoélectrique au point de transition ordre–désordre, semble indiquer que l'approximation d'une surface de Fermi sphérique est assez grossière.

§ 3. Deuxième Partie : Les Électrons 4f Occupent des États Liés Virtuels

3.1. *États Liés Virtuels* 4f *dans les Métaux des Terres Rares*

3.1.1. *Existence*

Les fonctions 4f étant très localisées dans l'espace, nous pouvons en principe nous attendre à l'existence d'états liés virtuels 4f chaque fois que le potentiel ionique n'est pas assez attractif pour que les électrons 4f occupent des états liés. Le niveau f tombe alors dans le continuum des états étendus et s'élargit en énergie par des résonances avec ces états. Si les états ainsi produits se recouvrent assez peu, nous obtenons des états liés virtuels f analogues aux états liés virtuels d des impuretés de transition dissoutes dans un métal noble (Blandin et Friedel 1959).

Cette situation peut se rencontrer dans le cérium métallique, puisque dans l'atome libre, les énergies des états 4f, 5d, 6s, sont comparables et comme le suggère l'existence de deux phases correspondant, l'une à la configuration électronique $4f^1\ 5d^1\ 6s^2$ l'autre à la configuration $5d^2\,6s^2$.

La variation de la résistivité de l'ytterbium avec la pression suggère qu'un pareil mécanisme puisse se développer également dans ce métal (voir fig. 3). Si, à la température ambiante, on soumet de l'ytterbium à

des pressions croissantes, sa résistivité croît à partir de la valeur 30 μohm cm, pour une pression de 1 atmosphère jusqu'à une valeur maximale de 390 μohm cm pour une pression voisine de 50 000 atmosphères. Lorsque la pression continue à croître, la résistivité décroît très brutalement et vers 65 000 atmosphères atteint une valeur de 25 μohm cm, qui ne varie plus lorsque la pression croît davantage. On connaît dans les même conditions la variation de volume de l'ytterbium. Sous 65 000 atmosphères, l'atome d'ytterbium occupe un volume très voisin de celui d'une terre rare trivalente dans les mêmes conditions. On peut donc penser qu'au delà de cette pression, l'ytterbium est trivalent avec treize électrons dans la couche f. Il est difficile d'admettre que cette augmentation de résistivité tout à fait exceptionnelle soit dûe à un accroîssement de la masse effective ou à une diminution du nombre d'électrons de conductibilité sous l'influence de la pression. Mais nous pouvons penser qu'entre l'état normal divalent et l'état trivalent des très hautes pressions, où le niveau f vient occuper un état lié virtuel associé à l'instabilité de la couche sous l'effet de la pression.

Dans les alliages métal noble–métal de transition, les électrons d du métal de transition sont dans un état lié virtuel que l'échange découple en deux niveaux pouvant contenir chacun cinq électrons d'une même direction de spin. Une situation semblable pourrait se rencontrer dans les terres rares. On aurait alors deux niveaux f_7 pouvant contenir chacun sept électrons. Mais à cette situation correspondrait un blocage du moment orbital (Anderson 1961). Dans les terres rares ordinaires, les niveaux f_7 sont certainement découplés en 7 états liés f_i ($i = 1$ à 7), séparés en énergie par les corrélations entre électrons. On peut donc penser que si des électrons f occupent des niveaux liés virtuels, à chaque électron correspond un niveau d'énergie moyenne bien déterminée. On obtient ainsi l'état magnétique localisé avec un moment de spin et un moment orbital bien définis. Pour un atome, les états f_i de i différents peuvent éventuellement se recouvrir en énergie jusqu'à une certaine extension.

Ainsi dans le cérium, les états f_1 et sans doute f_2 doivent occuper des niveaux liés virtuels. Dans l'ytterbium, l'état f_{14} vient occuper un niveau lié virtuel qui passe au-dessus du niveau de Fermi sous l'influence de fortes pressions.

On sait que l'on peut négliger l'interaction entre deux états f liés centrés sur des ions premiers voisins. On peut avoir un ordre de grandeur de l'interaction entre deux états liés virtuels f centrés sur des ions premiers voisins. En effet, la polarisation de spin des électrons de conductibilité liée à l'interaction des électrons de conductibilité avec des états liés virtuels f conduit à une interaction indirecte entre deux états liés virtuels f, qui représente à peu près l'interaction que nous cherchons. Un bon ordre de grandeur de ce terme s'écrit:

$$\frac{3k_B\theta_p}{12},$$

puisque les douze premiers voisins fournissent la partie essentielle de

l'effet. Nous sommes donc conduits, pour le cérium par exemple, à un terme de l'ordre de 10°, soit 10^{-3} ev, bien négligeable devant la largeur du niveau lié virtuel (de l'ordre de 5×10^{-2} ev). Ainsi donc se trouve justifiée dans une certaine mesure l'utilisation du modèle de niveau lié virtuel pour un métal pur, les interactions entre états liés virtuels f centrés sur des ions premiers voisins apparaissant comme négligeables. Il va sans dire que ces effets de corrélation devraient intervenir dans une discussion théorique détaillée, où l'on ne craindrait pas des calculs extrêmement compliqués.

3.1.2. *Description de l'état lié virtuel* f

L'électron f_i occupe un niveau lié virtuel d'énergie moyenne E_{0i}. On peut, avec Anderson (1961), prendre pour la forme de ce niveau :

$$\rho_{f_i}(E) \simeq \frac{\lambda}{\pi} \frac{W}{(E - E_{0i})^2 + W^2} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

ρ_{f_i} est la densité électronique par unité d'énergie dans le niveau lié virtuel. W est la 'demi-largeur' du niveau approximativement indépendante de E, λ sa dégénérescence.

On peut évaluer (Messiah 1959) la largeur $2W$ d'un niveau lié virtuel l associé à un puits carré de potentiel d'extension $2r_0$. Si k_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi, on a :

$$2W \simeq 2 \frac{(k_F r_0)^{2l-1}}{[1 . 3 \ldots (2l-1)]^2} \frac{{k_F}^2}{m^*} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Dans les terres rares, on peut prendre $k_F \simeq 0{,}7$; $m^* \simeq 3$; r_0 doit varier de 1 à 2 unités atomiques. On calcule ainsi une largeur $2W$ qui varie de 10^{-2} ev à 0,2 ev. On obtient donc pour un niveau lié virtuel f une largeur très inférieure à celle que l'on rencontre dans un niveau lié virtuel d (2 à 3 ev) (Blandin 1959).

L'électron f est donc dans une bande très étroite. Il produit un écran localisé autour de chaque ion et polarise les électrons de conductibilité. Nous allons en chercher les conséquences sur les propriétés magnétiques et électriques.

3.2. *Polarisation des Électrons de Conductibilité*

3.2.1. *Couplages magnétiques indirects*

Nous allons considérer maintenant les deux cas énoncés plus haut :

Les états liés virtuels f sont répartis en deux états contenant chacun 7 électrons d'une même direction de spin†.

Les états liés virtuels f sont répartis en quatorze états contenant chacun un électron.

† On pourrait tenir compte du champ cristallin qui découplerait encore ces niveaux. Mais les séparations que fait intervenir le champ cristallin sont de l'ordre de 50 cm^{-1} (Elliott 1953) au plus et donc bien inférieures à la largeur du niveau lié virtuel que nous avons estimée. Il n'y a donc pas lieu d'en tenir compte.

Cas (1). La largeur du niveau lié virtuel 4f est très faible. Il semble donc raisonnable de supposer le découplage total. Alors, les électrons de conductibilité sont couplés aux électrons f par une interaction de la forme

$$-\tfrac{1}{2}\Gamma(\mathbf{s}_e \,.\, \mathbf{S} + s_e \,.\, S). \qquad (28)$$

On exprime ainsi qu'une seule direction de spin diffuse les électrons de conductibilité. L'interaction est maximale si $\mathbf{s}_e$ et le spin totale $\mathbf{S}$ sont parallèles, et nulle s'ils sont antiparallèles.

Cette interaction introduit des déphasages δ_l pour une seule direction de spin, et on peut admettre qu'ils sont nuls pour $l \neq 3$. D'après la règle de Friedel, on a :

$$\delta_3(E_F) = \frac{n\pi}{7} \qquad (29)$$

si n est le nombre d'électrons dans le niveau f. Dans ces conditions, la polarisation de spin $\mathbf{s}_e(r)$, liée à l'ion m porteur du spin total $\mathbf{S}_m$ est, à grande distance (Blandin 1961) :

$$\mathbf{s}_e(r) = \frac{7m^*}{4\pi^2 r^3} \sin\frac{n\pi}{7} \cos\left(2k_F r + \frac{n\pi}{7}\right) \mathbf{S}_m. \qquad (30)$$

Cette polarisation conduit à un couplage magnétique indirect entre deux ions m et n qui prend la forme :

$$I_{1mn} = -42\Gamma \frac{m^* Z}{V} \sin\frac{n\pi}{7} \cos\frac{[2k_F R_{mn} + (n\pi/7)]}{(2k_F R_{mn})^3} \mathbf{S}_m \,.\, \mathbf{S}_n. \qquad (31)$$

Un couplage Ruderman–Kittel aurait introduit l'interaction (4)

$$I_{mn} = \frac{9\pi Z^2}{4} \frac{\Gamma^2(g-1)^2}{V^2 E_F} \frac{\cos(2k_F R_{mn})}{(2k_F R_{mn})^3} \mathbf{J}_m \,.\, \mathbf{J}_n.$$

L'interaction I_1 est sensiblement plus forte que l'interaction I. Pour $n = 1$, en prenant $\Gamma = \Gamma\,\mathrm{Gd}$, on obtient comme valeur du rapport I_1/I, pour des moments parallèles :

$$\left|\frac{I_1}{I}\right| = \frac{28\pi S(S+1)\sin(n\pi/7)}{k_F \Gamma(g-1)^2 J(J+1)} \simeq 145.$$

L'intéraction I_{1mn} conduit à une susceptibilité en $C/T - \theta_p$ dans le domaine paramagnétique, avec θ_p donné par :

$$k_B \theta_p = 14 m^* \frac{Z}{V} \sin\frac{n\pi}{7} \Gamma S(S+1) \sum_{n \neq 0} \frac{\cos[2k_F r_{0n} + (n\pi/7)]}{(2k_F r_{0n})^3}. \qquad (32)$$

Notons que si $n\pi/7$ est faible, pour $n = 1$ par exemple, θ_p a le signe opposé de celui que donnerait un couplage Ruderman–Kittel. La température paramagnétique θ_p est alors négative.

Cas (2). En tenant compte du couplage spin–orbite, l'interaction entre les électrons f et les électrons de conductibilité prend la forme

$$-\tfrac{1}{2}\Gamma(g-1)(\mathbf{s}_e \,.\, \mathbf{J} + s_e \,.\, J). \qquad (33)$$

Chaque niveau lié virtuel introduit un déphasage

$$\delta_i(E_F) = x_i\pi, \quad \ldots \quad (34)$$

où x_i représente le remplissage du $i^{\text{ème}}$ niveau. Dans ces conditions, la polarisation de spin $\mathbf{s}_e(r)$ liée à l'ion m, est à grande distance (Blandin 1961) :

$$\mathbf{s}_e(r) = -\frac{m^*}{4\pi^2 r^3} \sum_i \sin\delta_i \cos(2k_F r + \delta_i)\mathbf{S}_{mi}. \quad \ldots \quad (35)$$

Le cas qui nous intéresse plus spécialement est celui où un seul électron f est réparti dans les niveaux liés virtuels. On peut admettre alors, que seuls les deux niveaux f_1 et f_2 interviennent. On obtient donc :

$$\mathbf{s}_e(r) = -\frac{m^*}{4\pi^2 r^3} \sin(\pi x_1)[x_1 \cos(2k_F r + x_1\pi)\mathbf{S}_{m1} - (1-x_1)\cos(2k_F r - x_1\pi)\mathbf{S}_{m2}]. \quad \ldots \quad (36)$$

Dans ce cas encore, x_1 doit être proche de l'unité. Au premier ordre en $(1-x_1)$, la polarisation $\mathbf{s}_e(r)$ prend alors la forme :

$$\mathbf{s}_e(r) = \frac{m^*}{4\pi^2}(g-1)\sin(x_1\pi)\frac{\cos 2k_F r}{r^3}\mathbf{J}_m. \quad \ldots \quad (37)$$

La polarisation (37) conduit à une interaction magnétique indirecte entre deux ions porteurs des moments $\mathbf{J}_m$ et $\mathbf{J}_n$:

$$I_{2mn} = -6\Gamma(g-1)^2 \frac{m^* Z}{V} \sin(x_1\pi)\frac{\cos(2k_F R_{mn})}{(2k_F R_{mn})^3}\mathbf{J}_m \cdot \mathbf{J}_n. \quad (38)$$

On note immédiatement que cette interaction a le signe opposé de celui de l'interaction I'_{mn} introduite par un couplage Ruderman–Kittel, et l'on a

$$\frac{I_2}{I'} = -\frac{4\pi \sin(x_1\pi)}{k_F \Gamma} \simeq -12\sin(x_1\pi),$$

en prenant $\Gamma = \Gamma\,\mathrm{Gd}$.

L'interaction I_2 conduit à une susceptibilité magnétique en $C/T - \theta_p$ dans le domaine paramagnétique, avec :

$$k_B\theta_p = 2\frac{m^* Z}{V}\sin(x_1\pi)\Gamma(g-1)^2 J(J+1)\sum_{n\neq 0}\frac{\cos(2k_F r_{0n})}{(2k_F r_{0n})^3}. \quad (39)$$

La température paramagnétique θ_p est négative, comme tout à l'heure.

3.2.2. *Résistivité par désordre magnétique*

Les couplages (28) ou (33) produisent dans le domaine paramagnétique un résistivité par désordre de spin ρ_m. Cette résistivité est uniquement fonction des déphasages δ_l au niveau de Fermi. Puisque le seul déphasage δ_3 n'est pas nul, cette résistivité s'écrit (Huang 1948) :

$$\rho_m = \frac{2\pi}{Zk_F}\sum_i \lambda_i \sin^2\delta_i \quad \ldots \quad (40)$$

où λ_i est la dégénérescence du $i^{\text{ème}}$ niveau virtuel. On tient compte ainsi

du découplage total du niveau lié virtuel. On obtient immédiatement :

$$\textit{Cas (1)}: \quad \rho_m = \frac{14\pi}{Zk_F} \sin^2 \frac{n\pi}{7}, \qquad \ldots\ldots (41)$$

$$\textit{Cas (2)}: \quad \rho_m = \frac{2\pi}{Zk_F} \sum_i \sin^2 \delta_i. \qquad \ldots\ldots (42)$$

Dans le cas particulier d'un électron f réparti dans deux niveaux se recouvrant, il vient :

$$\rho_m = \frac{4\pi}{Zk_F} \sin^2 \delta_1. \qquad \ldots\ldots\ldots (43)$$

Cette résistivité ne contient que des termes de résonance. Il faudrait la corriger en tenant compte des diffusions avec échange. Le résultat pourrait être sensiblement différent, surtout pour les faibles valeurs de S. Friedel (1958) indique que, pour de faibles déphasages δ_i, on doit multiplier le terme de résonance par un facteur $2S+1/2S$ pour tenir compte de l'échange. Pour un niveau qui ne contiendrait qu'une fraction d'électron, on a donc un facteur de renforcement qui peut être très élevé.

3.3. *Application à l'Ytterbium et au Cérium*

3.3.1. *Cas de l'ytterbium*

On s'attend à ce que les états liés f_i soient séparés en énergie. La résistivité retombe effectivement à de faibles valeurs aux très fortes pressions, où le niveau f_{14} a dû passer complètement au-dessus du niveau de Fermi. La résistivité est donnée par la formule (42). Le terme de résonance est maximal pour un demi remplissage du niveau et est égal alors à 80 μohm cm. Si on tient compte de l'échange par un facteur de renforcement en $2S+1/2S$, on obtient une résistivité maximale pour 0,43 électron dans le niveau lié virtuel f_{14} et qui est égale à 270 μohm cm.

Nous voyons donc que ce modèle permet de retrouver l'ordre de grandeur de la très forte résistivité observée dans l'ytterbium sous l'influence de la pression.

3.3.2. *Cas du cérium*

Dans le cérium, la distance interatomique se situe entre celles que l'on observe dans le lanthane et le praséodyme. Ceci indique la présence de trois électrons dans la bande de conductibilité et d'un électron f. Cet électron n'est certainement pas dans un niveau isolé f_1, qui donnerait une résistivité beaucoup trop faible. On s'attend d'ailleurs à ce que cet état recouvre au moins partiellement en énergie le niveau f_2. Pour savoir si cet électron f occupe un niveau lié virtuel d'une capacité de sept électrons (cas 1) ou s'il est réparti entre deux niveaux pouvant contenir chacun un électron et se recouvrant au voisinage du niveau de Fermi (cas 2), il faut comparer aux résultats expérimentaux les valeurs théoriques que donnent ces deux hypothèses.

Nous avons rassemblé dans le tableau 9 les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues pour la résistivité électrique ρ_m, la température paramagnétique θ_p et la largeur $2W$ du niveau lié virtuel f. On calcule la largeur $2W$ à partir de la valeur expérimentale du terme $\gamma = 10^{-2}$ cal/mole/deg^2 ; on tient compte du terme provenant des électrons de conductibilité en soustrayant la valeur de γ obtenue pour le lanthane. Dans le case (2), ces quantités sont calculées pour deux remplissages différents du niveau f_1 : $x_1 = \frac{3}{4}$ et $x_1 = \frac{8}{9}$. Pour tenir compte des diffusions avec échange dans le calcul de la résistivité, nous avons pris un facteur de renforcement en $2S + 1/2S$.

Tableau 9

	Valeurs expérimentales	Valeurs théoriques		
		Cas (1)	Cas (2)	
			$x_1 = \frac{3}{4}$	$x_1 = \frac{8}{9}$
ρ_m (μohm cm) sans échange	70	80	60	15
ρ_m (μohm cm) avec échange		160	220	80
θ_p (0°K)	−42	−130	−26	−12
$2W$ (ev)	—	0,07	0,05	0,01

Dans un cas comme dans l'autre, les valeurs calculées sont en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales. Le rôle des diffusions avec échange est mal connu. On peut se demander en particulier si le facteur de renforcement en $2S + 1/2S$ ne doit pas avoir pour limite supérieure la valeur 2 correspondant à un spin $S = \frac{1}{2}$.

Dans le cas (1), le moment orbital est bloqué et l'on calcule alors un moment magnétique atomique M égal à 1,73 magnéton de Bohr.

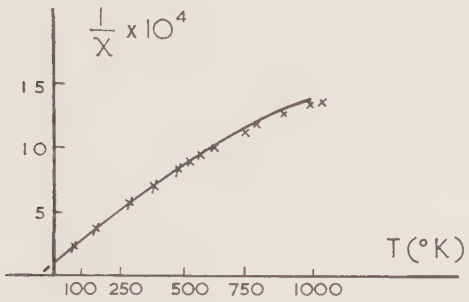
Dans le cas (2), le moment magnétique est plus difficile à calculer. Mais en première approximation, et puisque l'on considère des remplissages presque complets du niveau f_1, on peut dire que le moment s'obtient en faisant une moyenne sur les états orbitaux $J = \frac{5}{2}$ et $J = 4$ correspondant respectivement à l'occupation totale du niveau f_1 et des deux niveaux f_1 et f_2. On obtient alors :,

$$x = 1, \quad M = 2{,}54,$$
$$x = \tfrac{8}{9}, \quad M = 2{,}42,$$
$$x = \tfrac{3}{4}, \quad M = 2{,}29.$$

Bates *et al.* (1955) interprètent la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température par une loi de Curie–Weiss modifiée à haute

température par des excitations de l'état orbital $J=\frac{5}{2}$ à l'état $J=\frac{7}{2}$. Chaque atome porte un moment égal à 2,58 magnétons de Bohr. La température paramagnétique est négative, et égale à $-42°$K. La variation à haute température s'explique bien avec une séparation des niveaux $J=\frac{5}{2}, J=\frac{7}{2}$ égale à 1340 cm^{-1}, quantité bien inférieur aux valeurs expérimentales obtenues par d'autres mesures (6060 cm^{-1} (Landolt-Bornstein 1955); 2240 cm^{-1} (Elliott et Stevens 1953)).

Fig. 5



Susceptibilité magnétique du cérium. ——— courbe calculée par la loi (44). × points expérimentaux (d'après Bates *et al.* 1955).

Si l'on admet que la séparation des niveaux $J=\frac{5}{2}$ et $J=\frac{7}{2}$ est au moins 2500 cm^{-1}, c'est-à-dire deux fois plus que la valeur utilisée par Bates *et al.*, les effets des excitations ne seront guère sensibles avant 900°K. On peut alors décrire la variation de la susceptibilité en fonction de la température par une loi de la forme

$$\chi=\frac{C}{T-\theta_p}+\chi_P. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

On s'attend effectivement à une forte susceptibilité de Pauli, liée à la valeur particulièrement élevée de la chaleur spécifique électronique. Cette susceptibilité de Pauli doit être sensiblement supérieure à celle que l'on obtient pour le lanthane: $\chi_P=0{,}75\times10^{-6}$ é.m.u./g (Lock 1957). En prenant:

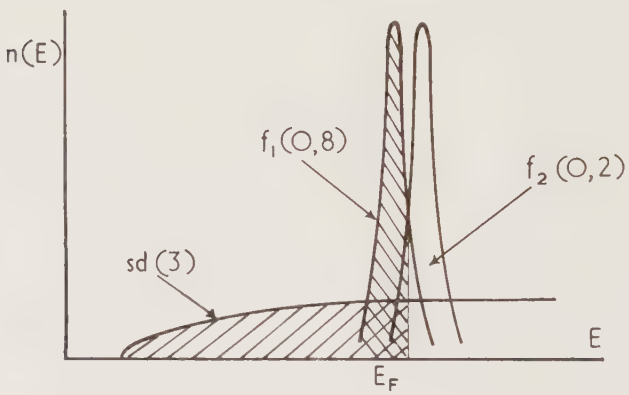
$$\theta_p=-45°\text{K},$$
$$\chi_P=2\times10^{-6}\text{ é.m.u./g.}$$
$$M=2{,}40\text{ magnétons de Bohr,}$$

on rend parfaitement compte de la susceptibilité magnétique dans le domaine 100°K–1000°K (voir fig. 5). Le domaine de variation des valeurs de θ_p, χ_P et M qui rendent compte de la susceptibilité magnétique expérimentale par la loi (44) est au contraire assez restreint.

Ces considérations montrent donc qu'un remplissage presque total du niveau f_1 (cas 2) décrit bien les propriétés magnétiques du cérium. On a

alors la structure de bande représentée fig. 6, avec environ 0,8 électron dans le niveau f_1 et 0,2 électron dans le niveau f_2. Cette description, avec recouvrement de deux niveaux, est dûe au fait que nous avons en tout un électron f. Une description analogue aurait pu être obtenue avec un nombre un peu différent de l'unité. Un nombre d'électrons f inférieur à l'unité nous aurait sans doute conduits à un moment magnétique atomique en moins bon accord l'expérience, telle que nous l'avons interprétée par la relation (44).

Fig. 6



Structure de bande proposée pour le cérium trivalent.

Il faut noter que ce modèle prédit un couplage antiferromagnétique entre ions voisins, car l'interaction (14) est alors négative. Effectivement le cérium β est antiferromagnétique en dessous de 13°K.

3.4. *Conclusion*

Nous avons appliqué au cérium et à l'ytterbium (sous pression) le formalisme développé par Blandin pour les niveaux liés virtuels d des impuretés de transition dans un métal noble. Dans ces métaux, les niveaux f sont assez instables et sont sans doute assez bien décrits par ce modèle car ils se recouvrent très peu dans l'espace. Avec des hypothèses raisonnables sur la largeur et le recouvrement en énergie des niveaux liés virtuels, nous avons rendu compte des propriétés de ces métaux d'une manière satisfaisante. Nous avons fait des approximations assez grossières, en particulier pour calculer la polarisation de spin liée à la présence de plusieurs niveaux liés virtuels se recouvrant au niveau de Fermi, ou pour calculer dans ces conditions le moment angulaire total. Ces approximations sont valables dans la mesure où les phénomènes traîtés constituent de petites perturbations.

§ 4. Troisième Partie : Les Métaux Transuraniens

4.1. *Propriétés des Métaux Transuraniens*

La série des actinides correspond au remplissage de la couche électronique 5f. Les propriétés des atomes libres sont très semblables à celles des atomes des terres rares correspondantes. Les états 5f se stabilisent moins vite par rapport aux états 6d, 7s que les états 4f par rapport aux états 5d, 6s. Les orbitales 5f sont moins resserrées sur les noyaux que les orbitales 4f. On peut admettre un domaine d'extension de l'ordre de 2 u.a.

Dans l'état métallique, des considérations basées sur la distance interatomique montrent que les états 5f remontent en énergie et se mélangent sans doute aux états 6d, 7s (McWhan 1961). Les états 6d sont stabilisés par rapport aux états 5f, si bien que la configuration électronique dans l'état métallique doit admetre une proportion d plus forte que dans l'état libre. Vers le plutonium, les états 5f sont de nouveau plus stables que les états d et la couche 5f commence à se remplir normalement. L'analogie avec les métaux de la série des terres rares devient de plus en plus manifeste.

Effectivement, dans *l'uranium*, les couches f sont encore assez peu stables et s'étendent loin dans l'espace. Elles interagissent sans doute avec les couches f centrées sur les ions voisins. Finalement, les propriétés de ce métal sont caractéristiques d'un métal de transition avec une bande de conductibilité contenant approximativement un électron et une bande étroite à caractère fd (Friedel 1956). En particulier, aucun phénomène d'ordre magnétique n'a été signalé jusqu'à ce jour.

Les propriétés du *neptunium* ne sont connues qu'au-dessus de la température ambiente. La résistivité électrique est très élevée et présente dans toutes les phases une courbure $d^2\rho/dT^2$ négative. La chaleur spécifique suggère une forte densité d'états au niveau de Fermi. Ces propriétés annoncent en quelque sorte celles du plutonium.

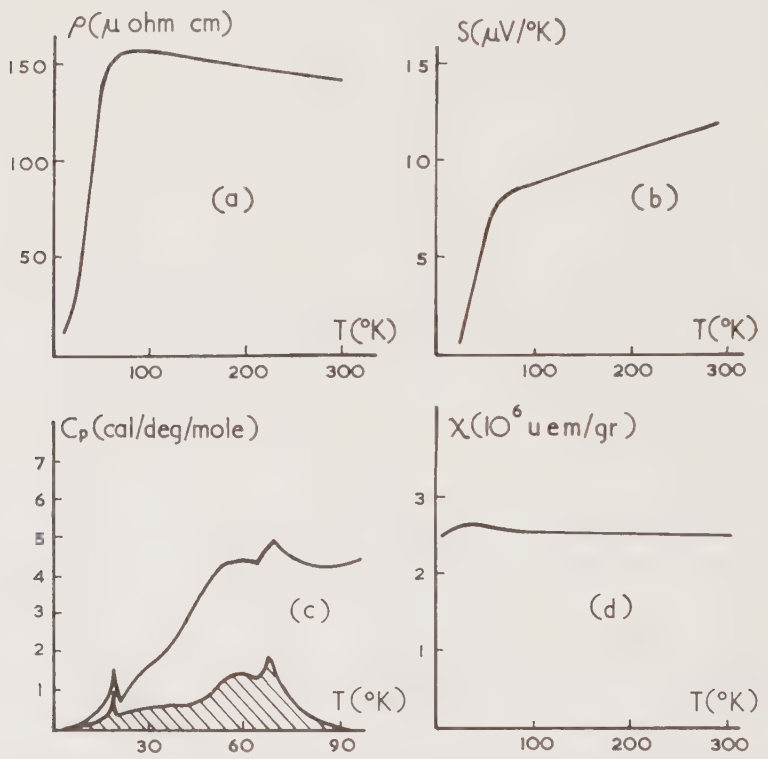
Le *plutonium* est le premier métal des actinides dont les propriétés rappellant celles des métaux des terres rares. Les propriétés les plus significatives sont observées dans la phase α du plutonium pur, stable jusque vers 320°K. Mais ces propriétés se retrouvent dans les phases normalement stables à plus haute température, stabilisées par des impuretés (Pu β stabilisé par Zr ; Pu δ stabilisé par Al, Ce, Zn). Dans le plutonium α, la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique, la chaleur spécifique manifestent vers 60–70°K une anomalie très marquée.

La résistivité électrique croît très rapidement de 0°K à 50°K, puis plus lentement jusqu'à 105°K, température à laquelle on observe un maximum suivi d'une décroissance très lente jusqu'à la température de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Par extrapolation des parties à peu près rectilignes situées en dessous de 50°K et au-dessus de 105°K, on obtient 60°–65°K comme température de l'anomalie (voir fig. 7 (*a*)).

Le pouvoir thermoélectrique manifeste un changement de pente très prononcé vers 65°K (fig. 7 (*b*)).

La chaleur spécifique présente deux anomalies dans la région des basses températures: l'une à 20°K, l'autre vers 60°K. La chaleur spécifique électronique est extrèmement élevée (γ varie de 1 à 2×10^{-2} cal/mole/deg^2 suivant les échantillons). On peut soustraire de la chaleur spécifique expérimentale le terme électronique et le terme de Debye ($\theta_D \equiv 200$°K). L'anomalie supérieure de chaleur spécifique contient une énergie totale égale approximativement à 50 calories par mole (fig. 7 (*c*)).

Fig. 7



Propriétés physiques du plutonium. (*a*) Résistivité électrique (d'après Olsen *et al.* 1962). (*b*) Pouvoir thermoélectrique (d'après Lallement 1962, communication privée). (*c*) Chaleur spécifique (d'après Sandenaw 1962). La partie hachurée correspond à l'anomalie et centrée à 65°K. (*d*) Susceptibilité magnétique (d'après Weil 1960).

La susceptibilité magnétique manifeste une petite anomalie vers 20°K, mais rien vers 60°K, ou à plus forte température (fig. 7 (*d*)). Les rares mesures de diffraction de neutrons n'ont rien indiqué de particulier jusqu'à ce jour.

4.2. *Interprétation des Propriétés du Plutonium*

Nous avons interprété les anomalies (Rocher 1961, Rocher et Friedel 1961) situées vers 60°K sur la base d'une transformation ordre–désordre magnétique ou peut-être atomique pour la phase α dont la structure est très complexe et où les liaisons pourraient sauter d'une position à une autre. Le fait que ces anomalies se retrouvent dans toutes les phases suggère qu'elles ont la même origine, une transformation ordre–désordre magnétique, car on voit mal commennaîtrait un désordre atomique dans la phase δ, de structure c.f.c. La forte résistivité, à peu près constante à haute température, s'interprète fort bien dans le modèle de de Gennes et Friedel (1958). La décroissance de la résistivité au-dessus de 100°K s'explique par la présence d'ordre local. Les anomalies de chaleur spécifique et de pouvoir thermoélectrique confirment ce point de vue. L'anomalie de chaleur spécifique s'étale jusque vers 90°K, ce qui explique que le maximum de résistivité ne se trouve pas vers 60°K ; on s'attend bien d'ailleurs à un ordre magnétique fort complexe et à une transition ordre–désordre étalée en température. L'aire du pic de chaleur spécifique s'accorde avec un moment magnétique un peu inférieur à 1 magnéton de Bohr par atome.

Dans le plutonium, le terme de résistivité que nous attribuons à un éventuel désordre magnétique est très supérieur au terme normal de résistivité dû aux vibrations du réseau. Dans ce cas, la théorie prévoit un changement de la pente dS/dT du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température, au point de transition ordre–désordre. Nous avons développé dans l'Appendice, le calcul du changement de pente pour un métal ferromagnétique. Pour un métal antiferromagnétique, le même phénomène serait observé et dépendrait, en signe et en amplitude, de la structure cristalline et du type d'ordre magnétique. L'anomalie de pouvoir thermoélectrique mise en évidence à 65°K (Lallement 1962, communication privée) semble donc tout à fait compatible avec une transition ordre–désordre magnétique dans cette région de température. Dans le plutonium α, ce phénomène est difficile à interpréter, d'abord parce que la température de 65° est bien inférieure à la température de Debye ($\simeq 200$°K), ensuite à cause de la complexité de la structure cristalline.

Ainsi donc, on peut rendre compte de toutes les propriétés du plutonium par ce modèle. Cependant la susceptibilité magnétique ne laisse voir aucune anomalie en dessous de 300°K à part un petit pic vers 20°K. Evidemment le terme de Pauli est très élevé et sa présence pourrait masquer le terme dû aux couches internes, surtout si le moment magnétique atomique est faible de l'ordre de quelques dixièmes de magnéton de Bohr.

Dans ces conditions, plusieurs autres interprétations des propriétés du plutonium ont été avancées. On peut les ramener à deux catégories. Les uns, comme Smoluchovski (1962), suggèrent un modèle de bande étroite qui rend compte effectivement de la pente négative de la résistivité. Mais ce modèle prédit une forte courbure négative de la résistivité, qui n'est pas observée, et un pouvoir thermoélectrique en désaccord avec l'expérience. D'autres comme Sandenaw *et al.* (1960), suggèrent une transformation

allotropique vers 60°K. A l'appui de cette hypothèse, Sandenaw avance l'influence des défauts d'autoirradiation sur le pic de chaleur spécifique situé vers 60°K, dont l'aire décroît lorsque le nombre de défauts créés à basse température croît. L'auteur suppose que la présence de défauts favorise la transformation allotropique. Mais cette explication doit être complétée par une explication du type Smoluchovski pour rendre compte de la variation de la résistivité au-dessus de 100°K. En fait, si notre explication fondée sur un phénomène ordre–désordre est valable, on s'attend à ce que la présence de défauts transforme les propriétés magnétiques et favorise le désordre.

Les propriétés magnétique du plutonium indiquent donc que les couches 5f ne se comportent certainement pas comme les couches 4f des métaux des terres rares. On aurait alors un nombre entier d'électrons f localisés par atome et on s'attendrait à un moment magnétique supérieur au magnéton de Bohr. Par contre, comme le suggère l'étude des niveaux liés virtuels dans les terres rares les électrons 5f peuvent être répartis dans deux niveaux virtuels avec une faible différence de population. Un tel modèle prédit un faible moment magnétique par atome. Nous allons montrer que l'ensemble des propriétés du plutonium sont bien décrites, si l'on suppose que les électrons 5f occupent des niveaux liés virtuels.

4.3. *Les Niveaux Liés Virtuels dans le Plutonium*

4.3.1. *Existence d'états liés virtuels dans le plutonium*

Quand, dans la série des actinides, on arrive au plutonium, les états 5f commencent à se stabiliser par rapport aux états 6d et 7s. La couche 5f se resserre sur le noyau et les interactions entre couches f centrées sur des ions voisins doivent devenir peu importantes. Il en est sans doute ainsi dans la phase δ, cubique à faces centrées, où la distance interatomique est sensiblement plus élevée que dans la phase α et les métaux précédents, uranium et neptunium. On peut admettre alors que les électrons 5f ne participent pas aux liaisons, et le caractère 'terre rare' s'affirme, encore que les électrons 5f ne soient certainement pas aussi localisés que les électrons 4f. La situation n'est pas aussi claire dans la phase α. On peut effectivement penser que la structure complexe de la phase α, très proche d'ailleurs des structures des phases de basse température de l'uranium et du neptunium, est la conséquence des interactions entre couches f. Cependant, il faut remarquer que toutes ces structures peuvent se déduire de la structure de la phase β de l'uranium, qui est celle des phases σ des métaux de transition, oùles électrons f font bien évidemment défaut. On peut montrer que ces structures désordonnées sont stables dans les séries de transition d, lorsque le nombre d'électrons d par atome varie de cinq à sept (Rocher et Friedel 1961).

On peut donc penser que le modèle que nous avons utilisé pour le cérium s'applique relativement bien au plutonium. Les états 5f tombent dans le

continuum des états étendus et s'élargissent en énergie par des résonances avec ces états. Les électrons 5f occupent alors des niveaux liés virtuels qui doivent peu se recouvrir d'un atome à l'autre. La formule (27) qui donne la largeur $2W_l$ d'un niveau lié virtuel l reste valable

$$2W_l = \frac{2(k_F r_0)^{2l-1}}{[1.3\ldots(2l-1)]^2} \frac{{k_F}^2}{m^*}. \quad \ldots\ldots \quad (45)$$

Dans le plutonium, le rayon r_0 doit être de l'ordre de 2 unités atomiques ; le nombre d'onde k_F est sensiblement le même que dans le cérium. La masse effective est peut-être plus proche de la masse normale (Friedel 1958). Finalement, on s'attend à une largeur de niveau lié virtuel comprise entre 1 ev et 10^{-1} ev pour des états 5f. Dans ces conditions, les séparations en énergie introduites par les corrélations entre électrons vont être très inférieures à la largeur du niveau lié virtuel. Nous sommes donc amenés à considérer que l'échange découple les états 5f en deux niveaux liés virtuels pouvant contenir chacun sept électrons d'une même direction de spin. Il y a certainement peu d'électrons dans les niveaux f pour le plutonium et la largeur $2W$ est grande par rapport à l'énergie d'échange ; on prédit alors un découplage partiel des niveaux (Blandin et Friedel 1959, Blandin 1961).

4.3.2. *Calcul des propriétés du plutonium*

Les électrons de conductibilité sont couplés aux électrons f par un couplage de la forme

$$-\Gamma \mathbf{s}_e . \mathbf{S}. \quad \ldots\ldots \quad (46)$$

Nous noterons par $\delta_{3\uparrow}$ et $\delta_{3\downarrow}$ les déphasages au niveau de Fermi qui résultent de ce couplage. Si $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$ sont les nombres d'électrons 5f contenus dans les deux niveaux liés virtuels, il vient immédiatement :

$$\delta_{3\uparrow,\downarrow} = n_{\uparrow,\downarrow} \frac{\pi}{7}, \quad \ldots\ldots \quad (47)$$

car les déphasages autres que le déphasage f peuvent être considérés comme nuls. Les propriétés du plutonium indiquent que les nombres $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$ sont voisins et pas trop élevés. Nous pouvons tenter de déterminer leur valeur pour rendre compte, dans ce modèle, des propriétés du plutonium.

Nous sommes donc amenés à faire certaines hypothèses sur la nature de la bande de conductibilité. Cette bande doit avoir un caractère sd, comme dans les terres rares ; mais on ne peut considérer les électrons d comme libres (ou même approximativement libres) qu'au début de la série 6d, c'est-à-dire lorsque la bande de conductibilité contient un ou deux électrons d tout au plus. Nous supposons donc le nombre d'électrons de conductibilité inférieur ou égal à quatre.

Couplages magnétiques. Le couplage entre électrons de conductibilité et électrons f produit une polarisation de spin $\mathbf{s}_e(r)$ liée à l'ion $\mathbf{S}$

$$\mathbf{s}_e(r) = \frac{-\alpha}{8\pi^2}\frac{m^*}{S_0}\frac{\cos(2k_F r+\phi)}{r^3}\mathbf{S}_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

avec

$$\left.\begin{aligned} \alpha\cos\phi &= -7(\sin\delta_\uparrow\cos\delta_\uparrow - \sin\delta_\downarrow\cos\delta_\downarrow),\\ \alpha\sin\phi &= -7(\sin^2\delta_\uparrow - \sin^2\delta_\downarrow),\\ S_0 &= \tfrac{1}{2}(n_\uparrow - n_\downarrow). \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

Dans le cas qui nous intéresse $(n_\uparrow - n_\uparrow)$ est petit, et nous obtenons alors facilement

$$\mathbf{s}_e(r) = \simeq + \frac{m^*}{4\pi}\frac{\cos(2k_F r+\delta_\uparrow+\delta_\downarrow)}{r^3}\mathbf{S}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

Deux ions porteurs des moments $\mathbf{S}_m$ et $\mathbf{S}_n$ seront couplés par l'interaction

$$I_{mn} = -\frac{\Gamma m^*}{4\pi}\frac{\cos(2k_F R_{mn}+\delta_\uparrow+\delta_\downarrow)}{{R_{mn}}^3}\mathbf{S}_m.\mathbf{S}_n. \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

Cette interaction conduit à une susceptibilité en $C/T-\theta_p$ dans le domaine paramagnétique. Si chaque atome porte un moment très faible, ce terme sera petit devant la susceptibilité de Pauli et n'apparaîtra pas. θ_p est donné par

$$k_B\theta_p = \frac{2\pi Z}{V}\Gamma m^* S(S+1)\sum_{n\neq 0}\frac{\cos(2k_F r_{0n}+\delta_\uparrow+\delta_\downarrow)}{(2k_F r_{0n})^3}. \quad (52)$$

En prenant une différence de population $n_\uparrow - n_\downarrow$ égale à 0,3 électron pour les deux niveaux liés virtuels, on obtient :

$$\frac{\theta_{(\mathrm{DPu})}}{\theta_{\mathrm{D(Ce)}}} \simeq 8\frac{(m^*\Gamma)_{\mathrm{Pu}}}{(m^*\Gamma)_{\mathrm{Ce}}}\frac{\sum_{n\neq 0}F(2k_F r_{0n}+\delta_\uparrow+\delta_\downarrow)}{\sum_{n\neq 0}F(2k_F r_{0n})},$$

si l'on suppose que la bande de conductibilité du plutonium contient trois électrons, comme celle du cérium. Le facteur de structure diminuant si l'on ajoute le déphasage $(\delta_\uparrow+\delta_\downarrow)$, nous voyons que les températures paramagnétiques sont du même ordre pour les deux métaux. Or la valeur de θ_p, positive ou négative, indique la force des couplages. Cette valeur se compare bien avec les températures des anomalies de résistivité, de pouvoir thermoélectrique et de chaleur spécifique observées dans le plutonium α comme dans les solutions solides $Pu\,\mathrm{Al}\,\delta$.

Résistivité électrique. Dans le domaine paramagnétique, la résistivité électrique dûe au désordre de spin est égale à :

$$\rho_m = \frac{14\pi}{Zk_F}(\sin^2\delta_{3\uparrow}+\sin^2\delta_{3\downarrow}), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

si l'on ne tient pas compte des diffusions avec échange. On en déduit,

pour le plutonium α par exemple, et puisque les déphasages sont petits :

$$n_{\uparrow}{}^2 + n_{\downarrow}{}^2 \simeq \frac{21 Z k_F}{\pi^3}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

En supposant la quantité $(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$ égale à 0,3 électron, pour tenir compte du fait que le moment magnétique porté par les atomes est à la limite de la détection expérimentale soit environ 0,3 ou 0,4 magnéton de Bohr, nous obtenons $n_{\uparrow}$ et $n_{\downarrow}$ en fonction du nombre Z d'électrons de conductibilité pour le plutonium α (tableau 10) :

Tableau 10

Z	1	2	3	4
$n_{\uparrow}$	0,6	0,9	1,15	1,4
$n_{\downarrow}$	0,3	0,6	0,85	1,1
n_f	0,9	1,5	2	2,5

Chaleur spécifique électronique. La densité électronique au niveau de Fermi des états 5f est, d'après la relation (26) :

$$n_f(E_F) = \frac{7}{\pi W} (\sin^2 \delta_{3\uparrow} + \sin^2 \delta_{3\downarrow}). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

En combinant les relations (53) et (55), nous obtenons la relation :

$$Z k_F \rho_m = 2\pi^2 W n_f(E_F). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

La densité électronique au niveau de Fermi doit varier de 15 à 20 électrons par atome et par électron-volt, d'après la mesure du terme γ (Sandenaw *et al.* 1960, Sandenaw 1962). On peut tenir compte assez grossièrement des termes provenant des électrons de conductibilité et des électrons d à partir de valeur de γ obtenue dans l'uranium α, environ 5 électrons/atome/ev. Dans le tableau 11, nous avons rassemblé les valeurs $2W$ pour différentes valeurs du nombre Z d'électrons de conductibilité, de manière que $n_f(E_F)$ soit de l'ordre de 10 électrons/atome/ev.

Tableau 11

Z	1	2	3	4
$2W$ (ev)	0,04	0,1	0,17	0,25

On peut aussi calculer pour une différence de population $(n_{\downarrow} - n_{\uparrow})$ des deux niveaux liés virtuels donnée, la séparation en énergie $(E_{0\downarrow} - E_{0\uparrow})$

des deux niveaux :

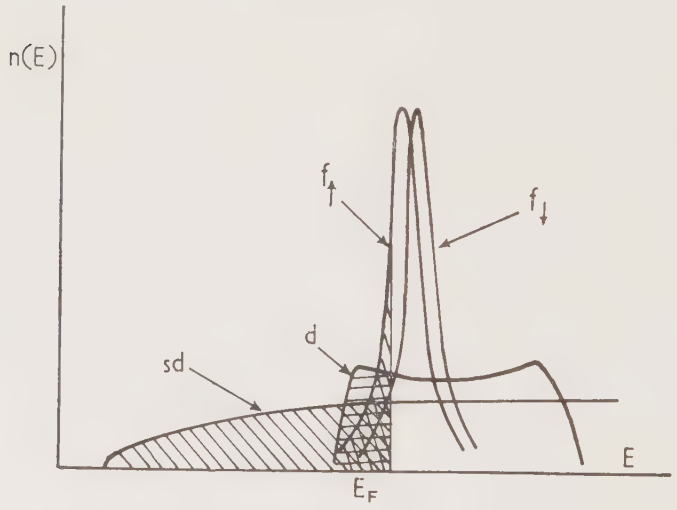
$$E_{0\downarrow} - E_{0\uparrow} = W(\operatorname{cotg}\delta_{3\downarrow} - \operatorname{cotg}\delta_{3\uparrow}). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

Pour une valeur de $(n_\uparrow - n_\downarrow)$ égale à 0,3 électron, on calcule une valeur de $(E_{0\downarrow} - E_{0\uparrow})$ égale à 0,07 ev.

4.4. *Conclusion*

En appliquant un modèle de niveau lié virtuel aux électrons 5f du plutonium, nous avons pu rendre compte des propriétés électriques et magnétiques de ce métal. Les résultats obtenus suggèrent que la structure électronique soit constituée de la manière suivante : la bande de conductibilité à caractère sd contient trois à quatre électrons que l'on peut considérer comme libres. La couche f contient deux à trois électrons, répartis dans deux niveaux liés virtuels correspondant chacun à une direction de spin. La différence de population des deux niveaux est voisins de 0,3 électron. La séparation en énergie de ces niveaux est environ 0,07 ev et leur largeur est environ 0,2 ev. Enfin, deux électrons environ doivent occuper une bande à caractère principalement d. On a alors la structure de bande représentée fig. 8.

Fig. 8



Structure de bande proposée pour le plutonium α.

Chaque atome est ainsi porteur d'un moment magnétique localisé, de l'ordre de 0,3 magnéton de Bohr. Malgré la petitesse de ce moment, les couplages magnétiques sont assez forts et à basse température, on observe un ordre magnétique. Les anomalies de résistivité, de pouvoir thermoélectrique et de chaleur spécifique peuvent donc être associées à une transition ordre–désordre magnétique. Tout au moins dans la phase α,

de structure fort complexe, on s'attend à ce que la transition soit étalée en température de part et d'autre du pic. On s'explique alors pourquoi la susceptibilité magnétique ne manifeste pas d'anomalie mesurable à cette transition. On s'attend à une transition plus nette dans le plutonium δ, c.f.c., stabilisé par l'aluminium, où une anomalie serait peut-être visible.

Il faut souligner que nous avons utilisé un modèle très grossier. En effet, jusqu'à quel point peut-on négliger les interactions entre couches f centrées sur des ions voisins dans le plutonium ? C'est sans doute possible dans le plutonium δ, mais ces interactions sont sans doute plus importantes dans le plutonium α, où la distance interatomique est parfois très faible. La largeur des niveaux liés virtuels que nous avons calculée est de l'ordre du dixième d'électron-volt, et s'accorde avec une extension spatiale assez réduite des orbitales 5f. On peut donc penser que notre hypothèse est raisonnable.

Enfin, nous n'avons tenu compte que des interactions des électrons 5f avec les électrons de conductibilité que nous avons supposés libres.

§ 5. Conclusion

Dans les métaux des terres rares, les couplages entre électrons de conductibilité et électrons f conduisent à une interaction indirecte oscillante entre ions magnétiques. Cette interaction prend une forme différente suivant que les états f occupent de *véritables états liés* ou que, par suite de résonances avec les états étendus, ils occupent des *états liés virtuels* élargis mais séparés en énergie par les corrélations entre électrons, comme les états liés. Dans les deux cas, on met en évidence un terme d'énergie magnétique associé à une structure cristalline et à un état d'ordre magnétique donnés. On établit ainsi une corrélation entre les propriétés magnétiques et la structure cristalline de ces métaux. Dans le cas relativement simple des métaux de la deuxième moitié de la série où l'on peut négliger les effets de champ cristallin, nous avons montré que les anomalies de structure cristalline sont effectivement reliées à la structure magnétique.

Dans le cas du cérium, nous aurions pu montrer l'influence du terme d'énergie magnétique sur la transition Ce $\gamma \rightleftharpoons$ Ce α. Le cérium γ, magnétique, avec un électron f, se transforme vers 100°K en cérium α non-magnétique. Si l'on ajoute des impuretés de terres rares dans le cérium, la température de transition est abaissée, l'effet maximal étant obtenu pour le gadolinium avec un abaissement voisin de 30° pour une concentration de 2% (Gschneidner *et al.* 1961). Dans la phase magnétique γ, les interactions indirectes entre atomes magnétiques sont renforcées par la présence de moments magnétiques plus grands que celui du cérium et l'énergie magnétique augmente en valeur absolue, abaissant ainsi l'énergie totale de la phase γ. La température de transition diminue donc, puisque dans la phase α non-magnétique, ces effets n'existent pas. Un calcul mérite d'être fait, mais il faut tenir compte alors de la self-énergie

résultant de l'interaction de la polarisation de spin crée par le moment d'une impureté avec ce même moment. Cette énergie, en effet, existe dans les deux phases et peut varier d'une phase à l'autre avec le nombre d'électrons de conductibilité. L'addition d'éléments tels que le thorium et le plutonium élève au contraire la température de transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Dans ces solutions solides, la structure électronique de ces métaux est sans doute très proche de celle de l'atome libre, et ces atomes doivent être porteurs d'un moment magnétique important. La variation du terme de self-énergie d'un atome actinide lorsque l'on passe du cérium γ au cérium α pourrait expliquer la stabilisation de la phase α aux plus hautes températures, plutôt que l'effet de taille généralement invoqué et qui devrait jouer dans le même sens pour les impuretés de terres rares. L'addition systématique d'éléments allant du thorium au cérium pourrait aider à la compréhension de ce phénomène.

Nous avons admis comme probable l'existence de niveaux liés virtuels 4f dans le cérium et l'ytterbium (sous pression). La forme des fonctions f et l'allure des phénomènes physiques suggèrent qu'il en soit ainsi. Mais, sur le plan théorique, la question reste entière et nécessite un traitement détaillé des corrélations entre électrons. Ce travail a été largement amorcé par Anderson (1961) ou Wolff (1961) dont on peut facilement étendre les résultats, obtenus dans le cas d'une impureté de transition, à la situation présente dans les premiers métaux de la série des terres rares ou des actinides. Mais le problème des corrélations entre électrons n'y est qu'esquissé (Anderson 1961).

Pour le plutonium, nous avons suggéré un état de choses analogue à celui du cérium, d'abord parce que la situation électronique est voisine dans les deux métaux et ensuite pour pouvoir rendre compte de l'absence d'un moment magnétique permanent décelable par l'expérience. Mais l'argument essentiel de notre analyse des phénomènes au-dessus de la température d'anomalie, autour de 65°K, repose sur l'existence d'un ordre magnétique au-dessous de cette température. Nous avons simplement montré que cet ordre est possible et consistant avec l'ensemble des propriétés du plutonium, même en présence d'une très faible polarisation des états 5f. Il est évident que la démonstration expérimentale de l'existence de ces moments serait un appui précieux à notre théorie.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay.

Je remercie tout particulièrement M. le Professeur J. Friedel qui m'a suggéré cette étude et m'a constamment guidé au cours de sa réalisation. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également le Dr. P. G. de Gennes dont les conseils m'ont été fort précieux.

Ma gratitude va également à la Société Rhodiaceta dont la générosité m'a permis de poursuivre ce travail.

APPENDICE

Anomalies de Résistivité et de Pouvoir Thermoélectrique au Point de Transition Ordre–Désordre Magnétique

La diffusion désordonnée des électrons de conductibilité par les moments magnétiques conduit à un terme de résistivité important dans les métaux des terres rares (de Gennes et Friedel 1958). Cette résistivité se met sous la forme

$$\rho_m(T) = \rho_{0m} \int_0^{\pi} \tfrac{1}{2} \sin\theta(1-\cos\theta)\, d\theta \sum_R \gamma_R \exp(i\mathbf{k}.\mathbf{R}). \quad . \quad . \quad \text{(A 1)}$$

ρ_{0m} est la résistivité due au désordre complet des moments magnétiques. γ_R est une fonction de corrélation ainsi définie : soit un site magnétique 0 ; si l'on y fixe un moment $\mathbf{J}_0$ suivant une certaine direction, les autres moments prennent, aux sites $\mathbf{R}$, une orientation moyenne $\mathbf{J}_R$, liée à $\mathbf{J}_0$ par

$$\gamma_R = \frac{\langle \mathbf{J}_0 . \mathbf{J}_R \rangle - \langle J \rangle^2}{J(J+1)}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(A 2)}$$

$\langle J \rangle$ est l'orientation moyenne des moments à la température T.

Calcul des Corrélations

Nous allons utiliser ici la méthode développée par de Gennes et Friedel (1958) et de Gennes (1958). Soit R' un site différent de R. Dans l'approximation du champ moléculaire et pour des spins classiques, nous avons, d'après (5) et (10) :

$$\mathbf{J}_R = J \mathrm{B}_J \left[\frac{3\theta_\mathrm{p}}{T} \frac{\sum_{R'} F(2k_\mathrm{F}RR')\mathbf{J}_{R'}}{(J+1)\sum_{R'} F(2k_\mathrm{F}RR')} \right]. \quad . \quad . \quad . \quad \text{(A 3)}$$

B_J est la fonction de Brillouin ; $F(\rho)$ est la fonction de Ruderman–Kittel. On peut, au voisinage de la température de transition, développer la fonction de Brillouin :

$$\mathrm{B}_J(X) = \frac{J+1}{J}\left[\frac{X}{3} - \frac{X^3}{45}\left(\frac{2J^2+2J+1}{2J^2}\right)\right] + \ldots . \quad . \quad \text{(A 4)}$$

On obtient deux résultats différents suivant que l'on se place au-dessus ou au-dessous de la température de transition magnétique.

Calcul des corrélations au-dessus de la température de transition

On obtient immédiatement par un développement de $\mathrm{B}_J(X)$ au premier ordre en X :

$$\gamma_R = \frac{\theta_\mathrm{p}}{T} \frac{\sum_{R'} F(2k_\mathrm{F}RR')\gamma_{R'}}{\sum_{R'} F(2k_\mathrm{F}RR')} + \mathrm{O}_3\left(\frac{1}{T}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(A 5)}$$

On a en effet la relation

$$\langle \mathbf{J}_R \rangle = \gamma_R \mathbf{J}_0. \qquad \text{(A 6)}$$

Nous avons négligé dans le développement de la fonction de Brillouin tous les termes d'ordre supérieur à deux en $1/T$. Un calcul de proche en proche pour les γ_R montre qu'il suffit alors de se limiter aux sites premiers et deuxièmes voisins du site central (o). Dans la pratique, la présence du terme en $(1/T)^2$ ne modifie que dans une infime proportion les résultats obtenus avec le terme en $1/T$, c'est-à-dire en utilisant les seules corrélations γ_1. Nous nous limiterons donc au terme γ_1 pour ce qui suit. γ_1 est alors obtenu en négligeant toutes les corrélations d'ordre supérieur :

$$\gamma_1 \simeq \frac{1}{Z_1} \frac{\theta_p}{T} (\gamma_0 + z\gamma_1). \qquad \text{(A 7)}$$

Z_1 est le nombre de premiers voisins d'un site donné. z est le nombre de premiers voisins communs au site (0) et au site (1) : $z = 4$ pour les structures c.f.c. ou h.c. ; $z = 0$ pour la structure c.c. γ_0 est égal à l'unité, et donc

$$Z_1\gamma_1 = \frac{\theta_p}{T - (z/Z_1)\theta_p}. \qquad \text{(A 8)}$$

Calcul des corrélations au-dessous du point de transition

Nous allons nous limiter au cas d'un métal ferromagnétique en-dessous de la température T_C. Dans ce cas $T_C = \theta_p$. On écrit alors

$$\mathbf{J}_R = \langle \mathbf{J} \rangle + \mathbf{j}_R. \qquad \text{(A 9)}$$

$\langle \mathbf{J} \rangle$ est donné par l'équation (A 3) où l'on remplace $\mathbf{J}_R$ et $\mathbf{J}_{R'}$ par $\langle \mathbf{J} \rangle$. Au voisinage inférieur de T_C, on obtient $\langle \mathbf{J} \rangle$ en développant au troisième ordre la fonction de Brillouin. $\mathbf{j}_R$ s'obtient en fonction des $\mathbf{j}_{R'}$ par un développement de la fonction de Brillouin au premier ordre en J. Il vient alors :

$$\mathbf{j}_R = \left(3 - 2\frac{T_C}{T}\right) \frac{\sum_{R'} F(2k_F RR')\mathbf{J}_{R'}}{\sum_{R'} F(2k_F RR')}. \qquad \text{(A 10)}$$

En nous limitant aux termes en $1/T$, il vient :

$$\mathbf{j}_1 = \mathbf{j}_0 \frac{3T - 2T_C}{(Z_1 - 3z)T + 2zT_C}. \qquad \text{(A 11)}$$

Après un calcul facile, on obtient γ_1 :

$$Z_1\gamma_1 = \frac{Z_1(3T - 2T_C)}{(Z_1 - 3z)T + 2zT_C}\left[1 - \frac{\langle J \rangle^2}{J(J+1)}\right], \qquad \text{(A 12)}$$

avec

$$\frac{\langle J \rangle^2}{J(J+1)} = 5\frac{(T_C - T)}{T} \frac{2J(J+1)}{2J(J+1)+1}.$$

Application à la Résistivité Électrique

Nous nous limitons aux corrélations γ_1. En faisant une moyenne sur toutes les orientations du vecteur **k**, on obtient immédiatement la résistivité 'magnétique' $\rho_m(T)$:

$$\rho_m(T)=\rho_{0m}[1+Z_1\gamma_1 f(k_F D)], \quad \ldots \quad \text{(A 13)}$$

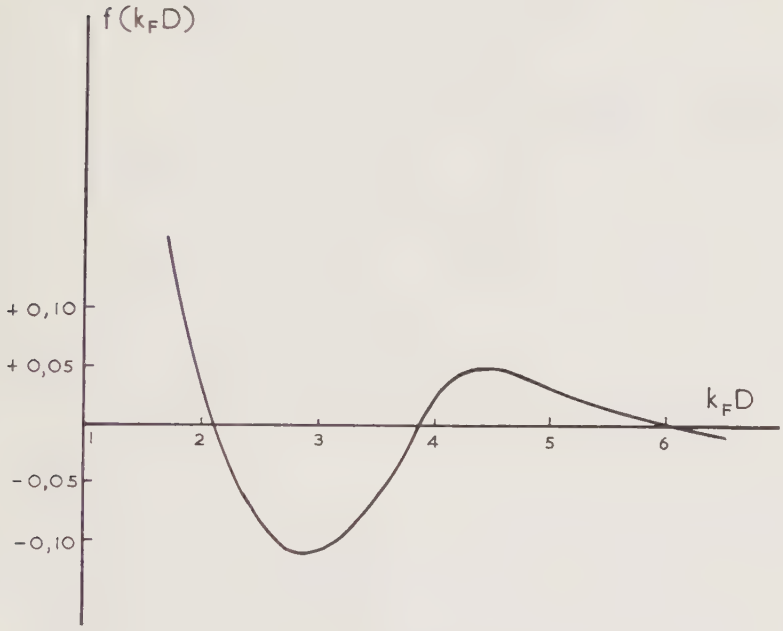
avec

$$f(k_F D)=-\frac{1}{(k_F D)^2}\left[\cos 2k_F D-\frac{\sin 2k_F D}{k_F D}+\frac{1-\cos 2k_F D}{2(k_F D)^2}\right]. \quad \text{(A 14)}$$

La fonction $f(k_F D)$ a la forme indiquée sur la fig. 9. A la température de Curie d'un ferromagnétique, en particulier, on a la relation

$$\rho_m(T_C)=\rho_{0m}\left[1+\frac{Z_1}{Z_1-z}f(k_F D)\right]. \quad \ldots \quad \text{(A 15)}$$

Fig. 9



Allure de la fonction $f(k_F D)$.

Application au Pouvoir Thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique est donné pour une température T supérieure à la temperature de Debye, par la formule:

$$S=\frac{\pi^2 k^2}{3|e|}T\frac{\partial \log \rho}{\partial E_F}, \quad \ldots \quad \text{(A 16)}$$

où ρ est la résistivité totale. Dans le cas où le terme ρ_p dû aux phonons

est faible devant le terme magnétique, ce qui semble en particulier le cas des métaux de terres rares (gadolinium, dysprosium, erbium), on peut écrire :

$$\rho = \rho_{0m}\left[1 + Z_1\gamma_1 f(k_F D) + \frac{\rho_p}{\rho_{0m}}\right]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,17)$$

alors le pouvoir thermoélectrique devient :

$$S = \frac{\pi^2 k^2}{3|e|} T\left[\frac{\partial \log \rho_{0m}}{\partial E_F} + Z_1\gamma_1 \frac{\partial f(k_F D)}{\partial E_F} + \frac{\partial}{\partial E_F}\left(\frac{\rho_{0m}}{\rho_p}\right)\right]. \quad (A\,18)$$

A la température de transition ordre–désordre T_t, on doit donc observer un changement de la pente dS/dT :

$$\Delta\left(\frac{dS}{dT}\right) = \frac{\pi^2 k^2}{3|e|} T_t \frac{\partial f(k_F D)}{\partial E_F}\left[\frac{d(Z_1\gamma_1)}{dT}(T > T_t) - \frac{d(Z_1\gamma_1)}{dT} T < T_t\right]_{T=T_t}.$$
$$. \quad . \quad . \quad (A\,19)$$

Pour un métal compact, ferromagnétique, il vient en particulier :

$$\Delta\left(\frac{dS}{dT}\right)_{T=T_C} = -\frac{19}{8}\frac{\pi^2 k^2}{|e|}\frac{k_F D}{E_F}\frac{df(k_F D)}{dk_F D}. \quad . \quad . \quad (A\,20)$$

Ce résultat est valable à la limite des grandes valeurs de J. A la limite d'un spin $S = \frac{1}{2}$, le facteur $\frac{19}{8}$ serait remplacé par $\frac{15}{8}$.

Dans la pratique, le signe et l'amplitude de ce changement de pente peuvent apporter des renseignements sur la bande de conductibilité du métal. En effet, en ne tenant compte que des corrélations du premier ordre, on trouve immédiatement :

$$\Delta\left(\frac{dS}{dT}\right)_{T=T_t} = \frac{\pi^2 k^2}{6|e|} T_t \frac{k_F D}{E_F}\frac{df(k_F D)}{f(k_F D)d(k_F D)}\frac{\Delta(d\rho/dT)_{T=T_t}}{\rho_{0m}}. \quad (A\,21)$$

Connaissant aussi $\rho_m(T)$, donc en principe $f(k_F D)$, et $df(k_F D)/dk_F D$ par la relation (A 21), on peut déterminer $k_F D$ qui est directement relié au nombre d'électrons de conductibilité.

Calcul des Corrélations au-delà du Premier Ordre

Si l'on pousse le calcul des corrélations au-delà du premier ordre, le calcul numérique se complique énormément. Nous allons juste indiquer la forme que prennent certains résultats, en particulier le changement de pente dS/dT au point de transition pour un ferromagnétique.

Soit ϵ_R la quantité j_R/j_0. Au-dessus du point de Curie on a la relation :

$$\gamma_R = \epsilon_R\left[1 - \frac{\langle J\rangle^2}{J(J+1)}\right]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,22)$$

Un calcul très simple montre que l'on a, à la limite des grandes valeurs de J :

$$\Delta\left(\frac{dS}{dT}\right)_{T=T_C} = \frac{\pi^2 k^2}{6|e|}\sum_n Z_n \frac{k_F D_n}{E_F}\frac{df(k_F D_n)}{d(k_F D_n)}\left[-5\gamma_n + T_C\frac{d}{dT}(\gamma_n - \epsilon_n)\right]_{T=T_C}.$$
$$. \quad . \quad . \quad (A\,23)$$

Dans cette formule, γ_n désigne la fonction de corrélation pour $T > T_C$.

Références

Anderson, P. W., 1961, *Phys. Rev.*, **124,** 41.
Barrett, C. S., 1956, *J. chem. Phys.*, **25,** 1123.
Bates, C. F., Leach, S. J., et Loasby, R. G., 1955, *Proc. phys. Soc., Lond.* B, **68,** 859.
Blandin, A., 1961, *J. Phys. Radium*, **22,** 507.
Blandin, A., et Friedel, J., 1959, *J. Phys. Radium*, **20,** 160.
Born, H. J., Legvold, S., et Spedding, F. H., 1961, *J. appl. Phys.*, **32,** 2543.
Bozorth, R. M., et Van Vleck, J. H., 1960, *Phys. Rev.*, **118,** 1493.
Bridgeman, P. W., 1952, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, **81,** 211 ; 1953, *Ibid.*, **82,** 97.
Curry, M. A., Legvold, S., et Spedding, F. H., 1960, *Phys. Rev.*, **117,** 953.
Elliott, R. J., et Stevens, K. W. H., 1953, *Proc. roy. Soc.* A, **218,** 553.
Elliott, R. J., 1961, *Phys. Rev.*, **124,** 346.
Friedel, J., 1956, *J. Phys. Chem. Solids*, **1,** 175 ; 1958, *J. Phys. Radium*, **19,** 573.
de Gennes, P. G., 1958, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **247,** 1836 ; 1958, Rapport SPM Saclay, No. 200.
de Gennes, P. G., et Friedel, J., 1958, *J. Phys. Chem. Solids*, **4,** 71.
Gschneider, Jr., K. A., McDonald, R. R., et Elliott, R. O., 1961, *Phys. Rev. Letters*, **6,** 218.
Huang, R., 1948, *Proc. phys. Soc., Lond.* A, **60,** 161.
James, N. R., Legvold, S., et Spedding, F. H., 1952, *Phys. Rev.*, **88,** 1092.
Landolt–Bornstein, 1955, *Atom und Molecularphysik* (Berlin : Springer).
Legvold, S., Spedding, F. H., Barson, F., et Elliott, J. F., 1953, *Rev. mod. Phys.*, **25,** 129.
Lock, J. M., 1957, *Proc. phys. Soc., Lond.* B, **70,** 566.
McWhan, D. B., 1961, Thesis, University of California, Berkeley.
Messiah, A., 1959, *Mécanique Quantique*, **1,** 336 (Paris : Dunod).
Olsen, C. E., et Elliott, R. J., 1962, *J. Phys. Chem. Solids* (à paraître).
Olsen, C. E., Nereson, N. G., et Arnold, G. P., 1962, *J. appl. Phys.*, Suppl. **33,** 1135.
Parkinson, D. H., et Roberts, L. M., 1957, *Proc. phys. Soc., Lond.* B, **70,** 471.
Patrick, L., 1954, *Phys. Rev.*, **93,** 370.
Rocher, Y.-A., 1961, *J. Phys. Radium*, **22,** 367.
Rocher, Y.-A., et Friedel, J., 1961, *J. Phys. Chem. Solids*, **18,** 196 ; 1961, *Ibid.*, **21,** 287.
Sandenaw, T. A., 1962, *J. Phys. Chem. Solids* (à paraître).
Sandenaw, T. A., Olsen, C. E., et Gibney, R. B., 1960, *Plutonium* (London : Cleaver-Hume), p. 660.
Smoluchovski, R., 1962, *Phys. Rev.*, **125,** 1577.
Spedding, F. H., Hanak, J. J., et Daane, A. H., 1961, *J. Less Common Metals*, **3,** 110.
Trombe, F., 1956, *Rev. Métall.*, **52,** 1.
Villain, J., 1959, *J. Phys. Chem. Solids*, **11,** 303.
Weil, L., Quezel, G., Cohen, J., et Pascard, R., 1960, *Plutonium* (London : Cleaver-Hume), p. 104.
Wolff, P. A., 1961, *Phys. Rev.*, **124,** 1030.
Yoshimori, A., 1959, *J. phys. Soc., Japan*, **14,** 307.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

EFFET TUNNEL
DANS LES MÉTAUX SUPRA-CONDUCTEURS

Vu et approuvé :
Paris, le 4 avril 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

VESPER - LYON